

Synthese von organischen Halbleitern für die OFET-Anwendung auf Basis von Ditetracen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Christian Gawrisch

aus Mainz

Referent:

Korreferent:

Tag der Einreichung:

Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. M. Rehahn

Prof. Dr. M. Biesalski

5. Februar 2013

29. April 2013

Darmstadt 2013

D17

Diese Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. M. Rehahn in der Zeit von Juli 2008 bis April 2012 durchgeführt.

„Für meine Familie“

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1.....Grundlagen	3
1.1. Leitfähigkeit	3
1.2. Ladungstransport in organischen Halbleitern	6
1.3. Der organische Feldeffekttransistor	8
1.3.1. Aufbau und Funktion	8
1.3.2. Transistoranforderungen	10
1.4. TFT-Herstellung	12
1.4.1. Verarbeitung aus der Gasphase	12
1.4.2. Verarbeitung aus Lösung	13
1.4.3. Halbleiter für die TFT-Herstellung	14
1.5. Niedermolekulare Verbindungen	16
1.5.1. p-Leiter	16
1.5.2. n-Leiter	25
Aufgabenstellung	29
2.....Ditetracen	30
2.1. Darstellung von Ditetracen nach M. Roth ^[119]	30
2.2. Aufreinigung von Ditetracen	31
2.3. Einsatz von Ditetracen im FET	33
3.....Voruntersuchungen	35
3.1. Aufbauende Studien zum Aspekt-Verhältnis	36
3.2. Laterale Oxyalkyl-Seitenketten am 1,4-Ditetracen-2-ylbenzol (DTB-1,4)	39

4.....	Solubilitätssteigerung am Ditetracen	41
4.1.	Laterale Gruppen zur Solubilitätssteigerung A	42
4.2.	Axiale Gruppen zur Solubilitätssteigerung B	43
4.2.1.	Synthesestrategien zu Darstellung axial substituierter Ditetracene	43
4.2.2.	Synthese der Basisverbindungen Teil 1	45
4.2.3.	Synthese von vierfach axial Alkoxy-substituierten Ditetracen (EHO ₄ DT)	48
4.3.	Orientierung der Tetracen-Einheiten zueinander C	54
4.3.1.	Synthesestrategie zur Darstellung <i>meta</i> - und <i>ortho</i> -ständiger Ditetracen-2-ylbenzole	54
4.3.2.	Synthese der Basisverbindungen Teil 2	56
4.3.3.	Synthese von 1,3-Ditetracen-2-ylbenzol (DTB-1,3)	58
4.3.4.	Synthese von 1,2-Ditetracen-2-ylbenzol (DTB-1,2)	61
4.4.	Sternförmige Oligotetracene	62
4.4.1.	Synthese der Basisverbindungen Teil 3	64
4.4.2.	Synthese von 1,3,5-Tri(tetracen-2-yl)benzol (TTB-1,3,5)	67
4.4.3.	Synthese von Tetra(tetracen-2-yl)silan (TTSi)	69
4.5.	Untersuchung der Löslichkeit	70
4.6.	Untersuchung der elektrischen Eigenschaften Teil 1	72
4.6.1.	Aufreinigung durch Gradientensublimation Teil 1	72
4.6.2.	Bauteilcharakterisierung Teil 1	75
5.....	Steigerung der Elektronenleitfähigkeit am Ditetracen	87
5.1.	Synthese von Fluor-funktionalisierten Ditetracenen	88
5.1.1.	Synthesestrategien zur Darstellung terminal Fluor-funktionalisierter Ditetracene	88
5.1.2.	Synthese der Basisverbindungen Teil 4	90
5.1.3.	Synthese von Difluorditetracen (DT-2F)	94
5.1.4.	Synthese von Tetrafluorditetracen (DT-4F)	97
5.1.5.	Synthese von Octafluorditetracen (DT-8F)	99
5.2.	Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften Teil 2	102
5.2.1.	Aufreinigung durch Gradientensublimation Teil 2	104
5.2.2.	Bauteilcharakterisierung Teil 2	105

6.....Darstellung eines löslichen Elektronenleiters auf Basis von Ditetracen	111
6.1. Synthese von 1,3,5-TTB-6F	112
6.2. Löslichkeit von 1,3,5-TTB-6F	113
6.3. Aufreinigung von 1,3,5-TTB-6F	114
6.4. Bauteilcharakterisierung von 1,3,5-TTB-6F	116
 Zusammenfassung	 120
 7.....Experimenteller Teil	 123
7.1. Laborausstattung	123
7.2. Edukte und Lösungsmittel	123
7.3. Strukturanalysen	123
7.4. Benzocyclobuten (BCB)	124
7.5. 4-Brombenzocyclobuten (BrBCB)	124
7.6. Benzocyclobuten-4-yl-pinakolborolan (PinBCB)	125
7.7. 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin (EN)	126
7.8. 1,2-Di(2-ethylhexyl-1-oxy)benzol (EHO ₂ B)	126
7.9. 4,5-Dibrom-1,2-di(2-ethylhexyl-1-oxy)benzol (Br ₂ EHO ₂ B)	127
7.10. 6,7-Di(2-ethylhexyl-1-oxy)-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin (EHO ₂ EN)	128
7.11. 6,7-Difluoro-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin (DF-EN)	128
7.12. 5,6,7,8-Tetrafluoro-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin (TF-EN)	129
7.13. 4,4“-Dibrom-2,5,2“,5“-tetramethyl- <i>p</i> -terphenyl	129
7.14. 2,6-Naphthalin-2,6-bistriflat	130
7.15. 1,4-Di(2-ethylhexyl-1-oxy)-2,5-phenyldiboronsäure	130
7.16. 1,4-Di(2-ethylhexyl-1-oxy)-2,5-phenyldiboronsäure	132
7.17. 4,4‘-Di(5,12-dihydrotetracen-2-yl)- <i>p</i> -biphenyl	132
7.18. 4,4‘-Di(tetracen-2-yl)- <i>p</i> -biphenyl (BP-DT)	133
7.19. 2,6-Di(5,12-dihydrotetracen-2-yl)-naphthalen	133
7.20. 2,6-Di(tetracen-2-yl)-naphthalen (N-DT)	134
7.21. 4,4“-Di(5,12-dihydrotetracen-2-yl)- <i>p</i> -terphenyl	135
7.22. 4,4“-Di(tetracen-2-yl)- <i>p</i> -terphenyl (TP-DT)	135
7.23. 2,5,2“,5“-Tetramethyl-4,4“-bis(5,12-dihydro-tetracen-2-yl)- <i>p</i> -terphenyl	136
7.24. 2,5,2“,5“-Tetramethyl-4,4“-bis(tetracen-2-yl)- <i>p</i> -terphenylen (TMTP-DT)	137
7.25. 2,5-Di(2-ethylhexyl-1-oxy)-1,4-di(5,12-dihydro-tetracen-2-yl)benzol	137
7.26. 2,5-Di(2-ethylhexyl-1-oxy)-1,4-di(tetracen-2-yl)benzol (EHO-P-DT)	138

7.27.	2,5-Di(dodecyl-1-oxy)-1,4-di(5,12-dihydrotetracen-2-yl)benzol	139
7.28.	2,5-Di(2-ethylhexyl-1-oxy)-1,4-di(tetracen-2-yl)benzol (DO-P-DT)	140
7.29.	4-(Benzocyclobuten-4-yl)benzocyclobuten (BisBCB)	141
7.30.	1,3-Di(benzocyclobuten-4-yl)benzol (DBB-1,3)	141
7.31.	1,2-Di(benzocyclobuten-4-yl)benzol (DBB-1,2)	142
7.32.	1,3,5-Tri(benzocyclobuten-4-yl)benzol (TBB-1,3,5)	143
7.33.	Tetra(benzocyclobuten-4-yl)silan (TBSi)	144
7.34.	2-(6,11-Epoxy-8,9-di(2-ethylhexyl-1-oxy)-5,6',6,11,11',12-hexahydrotetracen-2-yl)-6,12-epoxy-8,9-di(2-ethylhexyl-1-oxy)-5,6',6,11,11',12-hexahydro-tetracen (Epoxy-EHO ₄ -DT)	145
7.35.	2-(5,12-dihydro-8,9-di(2-ethylhexyl-1-oxy)tetracen-2-yl)-5,12-dihydro-8,9-di(2-ethylhexyl-2-oxytetracen (DH-EHO ₄ -DT)	146
7.36.	2-(8,9-Di(2-ethylhexyl-1-oxy)tetracen-2-yl)-8,9-di(2-ethylhexyl-1-oxy)tetracen (EHO ₄ -DT)	146
7.37.	1,3-Di(6,11-epoxy-5,6',6,11,11',12-hexahydrotetracen-2-yl)benzol (Epoxy-DTB-1,3)	147
7.38.	1,3-Di(5,12-dihydrotetracen-2-yl)benzol (DH-DTB-1,3)	148
7.39.	1,3-Di(tetracen-2-yl)benzol (DTB-1,3)	149
7.40.	1,2-Di(6,11-epoxy-5,6',6,11,11',12-hexahydrotetracen-2-yl)benzol (Epoxy-DTB-1,2)	150
7.41.	1,2-Di(5,12-dihydrotetracen-2-yl)benzol (DH-DTB-1,2)	151
7.42.	1,2-Di(tetracen-2-yl)benzol (DTB-1,2)	151
7.43.	1,3,5-Tri(6,11-epoxy-5,6',6,11,11',12-hexahydro-tetracen-2-yl)benzol (Epoxy-TTB-1,3,5)	152
7.44.	1,3,5-Tri(5,12-dihydrotetracen-2-yl)benzol (DH-TTB-1,3,5)	153
7.45.	1,3,5-Tri(tetracen-2-yl)benzol (TTB-1,3,5)	154
7.46.	Tetra(6,11-epoxy-5,6',6,11,11',12-hexahydrotetracen-2-yl)silan (Epoxy-TTSi)	154
7.47.	Tetra(5,12-dihydrotetracen-2-yl)silan (DH-TTSi)	155
7.48.	Tetra(tetracen-2-yl)silan (TTSi)	155
7.49.	1,3,5-Tri(6,11-epoxy-8,9-difluor-5,6',6,11,11',12-hexahydrotetracen-2-yl)-benzol (Epoxy-1,3,5-TTB-6-F)	156
7.50.	1,3,5-Tri(8,9-difluor-5,12-dihydrotetracen-2-yl)benzol (DH-1,3,5-TTB-6F)	157
7.51.	1,3,5-Tri(8,9-difluortetracen-2-yl)benzol (1,3,5-TTB-6F)	158
7.52.	2-Brom-6,11-epoxy-5,6',6,11,11',12-hexahydro-tetracen (Epoxy-BrT)	158
7.53.	2-Brom-5,12-dihydrotetracen (DH-BrT)	159
7.54.	5,12-Epoxy-5,6',6,11,11',12-(hexahydrotetracen-2-yl)pinakolboran (Epoxy-Pin-T)	160
7.55.	5,12-Dihydrotetracen-2-ylpinakolboran (Y1)	160
7.56.	2-Brom-8,9-difluor-6,11-epoxy-5,6',6,11,11',12-hexahydrotetracen (Epoxy-BrT-2F)	161
7.57.	2-Brom-8,9-difluor-5,12-dihydrotetracen (X1)	162

7.58.	2-(5,12-Dihydrotetracen-2-yl)-8,9-difluor-5,12-dihydrotetracen (DH-DT-2F)	162
7.59.	2-(Tetracen-2-yl)-8,9-difluortetracen (DT-2F)	163
7.60.	2-(8,9-Difluor-5,12-dihydrotetracen-2-yl)-8,9-difluor-5,12-dihydrotetracen (DH-DT-4F)	163
7.61.	2-(8,9-Difluortetracen-2-yl)-8,9-difluortetracen (DT-4F)	164
7.62.	2-(6,11-Epoxy-7,8,9,10-tetrafluor-5,6',6,11,11',12-hexahydro tetracen-2-yl)-6,11-epoxy-7,8,9,10-tetrafluor-5,6',6,11,11',12-hexahydrotetracen (Epoxy-DT-8F)	164
7.63.	2-(7,8,9,10-Tetrafluor-5,12-dihydrotetracen-2-yl)-7,8,9,10-tetrafluor-5,12-dihydrotetracen (DH-DT-8F)	165
7.64.	2-(7,8,9,10-Tetrafluortetracen-2-yl)-7,8,9,10-tetrafluortetracen (DT-8F)	166
 Abkürzungsverzeichnis		 167
 Literaturverzeichnis		 171

Einleitung

Ein bedeutender Meilenstein der Elektrotechnik kann mit der Erfindung des Feldeffekttransistors auf das Jahr 1947 datiert werden, wofür seine Entdecker 1956 mit dem Nobelpreis der Physik ausgezeichnet wurden. Auf Basis des Halbleiters Germanium entwickelten JOHN BARDEEN, WALTER BRATTAIN und WILLIAM SHOCKLEY ein elektrisches Bauelement zur Regelung elektrischer Signale^[1]. Der Transistor konnte einerseits elektrische Signale verstärken und andererseits den Stromfluss ohne mechanische Bewegung schalten. Die Bauteile waren kompakt und erzeugten wenig Abwärme, was den Weg über die integrierten Schaltkreise zu den Mikroprozessoren ebnete. Seitdem finden Transistoren in nahezu jedem logischen Bauteil Verwendung und werden auf Basis anorganischer Halbleiter ständig weiterentwickelt.

Als ALAN HEEGER, ALAN MCDIARMID und HIDEKI SHIRAKAWA dem dotierten Polyacetylen elektrische Leitfähigkeit nachwiesen, widerlegten sie im Jahr 1976 die bis dahin allgemeingültige Auffassung, dass organische Verbindungen generell isolierende Eigenschaften besäßen^[2]. Etwa 10 Jahre später gelang die Konstruktion eines Feldeffekttransistors auf Basis einer organischen Verbindung (OFET)^[3]. Jedoch zeigte sich schnell, dass der Einsatz von organischen Halbleitern in Transistoren die Schaltgeschwindigkeit und Belastbarkeit der Bauteile deutlich senkten. Organische Halbleiter besitzen im Vergleich zu kristallinen, anorganischen Halbleitern eine um mehrere Größenordnungen geringere Ladungsträgerbeweglichkeit^[3] und stellen deshalb keine Alternative für die bestehende Leistungselektronik dar. Aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften ermöglichen sie allerdings die Erschließung neuer Marktsegmente. So zeigt z.B. eine Marktstudie von IDTechEx^[4], dass in Zukunft druckbare Schaltungen auf flexiblen Substraten für die Bereitstellung kostengünstiger Elektronikprodukte eine zentrale Rolle spielen werden. Für die Fertigung flexibler Bauteile kommen hauptsächlich dünne, amorphe Phasen in Frage, da kristalline Halbleiterphasen sehr steif sind. Im Bauteil besitzen amorphe Phasen anorganischer Halbleiter, im Gegensatz zu ihren kristallinen Phasen, eine um mehrere Größenordnungen verminderte Leistungsfähigkeit^[5]. Hier kommen nun Transistoren auf Basis organischer Materialien in den Fokus, da sie einige Vorteile gegenüber den konventionell aufgebauten Feldeffekttransistoren bieten. Während die Gewinnung von reinen anorganischen Halbleitern durch Kristallzuchtverfahren sehr aufwendig ist, lassen sich organische Verbindungen vergleichsweise kostengünstig chemisch synthetisieren. Organische Halbleiter können aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften bei tieferen Temperaturen verarbeitet oder gar aus Lösung aufgebracht werden, was mit der Temperaturempfindlichkeit von Substraten flexibler Schaltungen vereinbar ist^[6,7].

Unternehmen, wie PolyIC, streben das Ziel an, komplette Schaltkreise aus Lösung zu prozessieren. Damit soll der „low cost“-Elektronik-Markt für Anwendungen wie z.B. RFIDs (Radio Frequency Identification DeVICES) erschlossen werden^[7].



Abbildung 1: Folie mit aufgedruckten Schaltungen (© bei Poly IC).

In jüngster Zeit konnte das Leistungsvermögen von OFETs soweit verbessert werden, dass sie auf dem Niveau von FETs mit einer aktiven Schicht aus amorphem Silizium liegen oder dieses sogar übertreffen^[8,9].

Aus diesen Gründen macht die Weiterentwicklung der organischen Transistortechnologie einen Schwerpunkt vergangener und aktueller Forschungsziele aus. Von dem chemischen Standpunkt der vorliegenden Arbeit aus betrachtet, geht es darum, leistungsfähige und kosteneffizient darstellbare, organische Verbindungen bereitzustellen, die sich aus Lösung prozessieren lassen.

1. Grundlagen

1.1. Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit beschreibt die Eigenschaft eines Stoffes oder Gemisches, Ladungsträger von einem Ort zu einem anderen entlang einer angelegten Spannung zu verschieben. Bei Leitern 1. Ordnung, Metalle wie z.B. Kupfer, werden Ladungsträger von Atom zu Atom durch deren Gitter transportiert^[10]. Die Leitfähigkeit dieser Stoffe kann sehr gut mit dem Bändermodell^[11] beschrieben werden. Ausgangspunkt ist das freie Atom.

Nach dem Bohr'schen Atommodell^[12] hat ein einzelnes Atom diskrete Energieniveaus, die von Elektronen besetzt werden können. Befinden sich mehrere Atome in geringem Abstand zueinander, treten die beteiligten Atomorbitale in Wechselwirkung^[10]. Hierbei kommt es zur Ausbildung von Molekülorbitalen, welche nach der Molekülorbital-Theorie^[12] aus energetisch tiefer liegenden, bindenden und energetisch höher liegenden, antibindenden Molekülorbitalen bestehen. Aus n Atomorbitalen bilden sich n Molekülorbitale. Aufgrund der Vielzahl von Atomen pro Volumeneinheit entstehen, wie in Abbildung 1.1.1 dargestellt, breite lokalisierte Energiebereiche^[11].

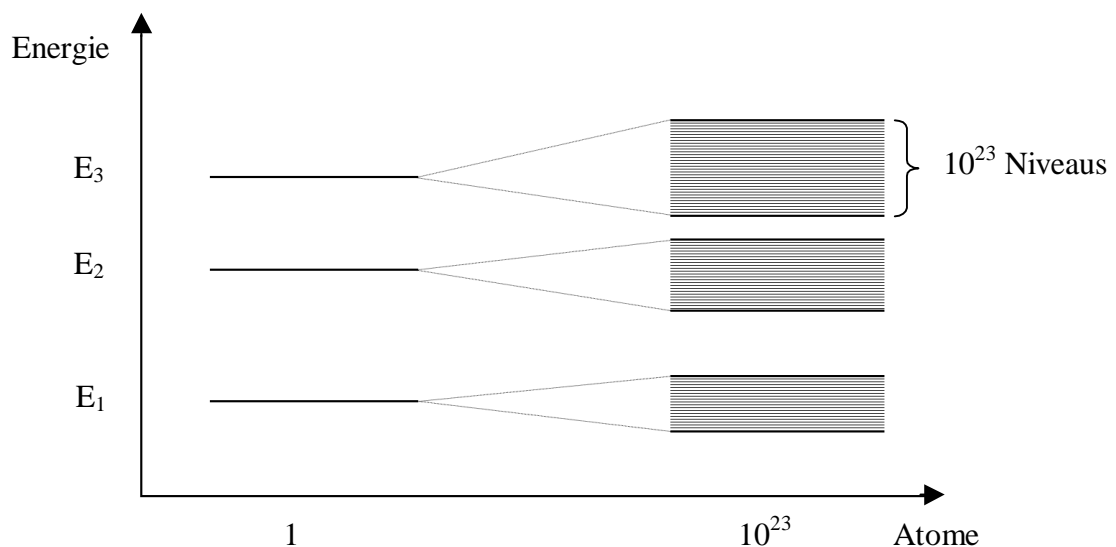


Abbildung 1.1.1: Schema zur Bildung breiter Energiebereiche aus den Energieniveaus einzelner Atome durch energetische Wechselwirkung.

Die Aufspaltung, d.h. die Breite der Energiebereiche, hängt von der Energie der Orbitale, sowie dem Atomabstand und der Koordinationszahl ab^[11]. Treten die Atome in Wechselwirkung, ist der Abstand zwischen den Atomen gering. Dadurch können vor allem die außen liegenden Orbitale räumlich überlappen, so dass dies in geordneten Metallgittern zur

Ausbildung kontinuierlicher Bänder führt^[11]. Abbildung 1.1.2 schematisiert die räumliche Überlappung lokalisierter Energiebereiche zu kontinuierlichen Bändern. Das Valenzband bildet sich durch Überlappung der Valenzorbitale benachbarter Atome. Die sich darin befindlichen Valenzelektronen können keinem bestimmten Atom mehr zugeordnet werden und sind entlang des Valenzbandes beweglich. Aus den energetisch niedrigsten, unbesetzten Atomorbitalen entsteht das Leitungsband^[11].

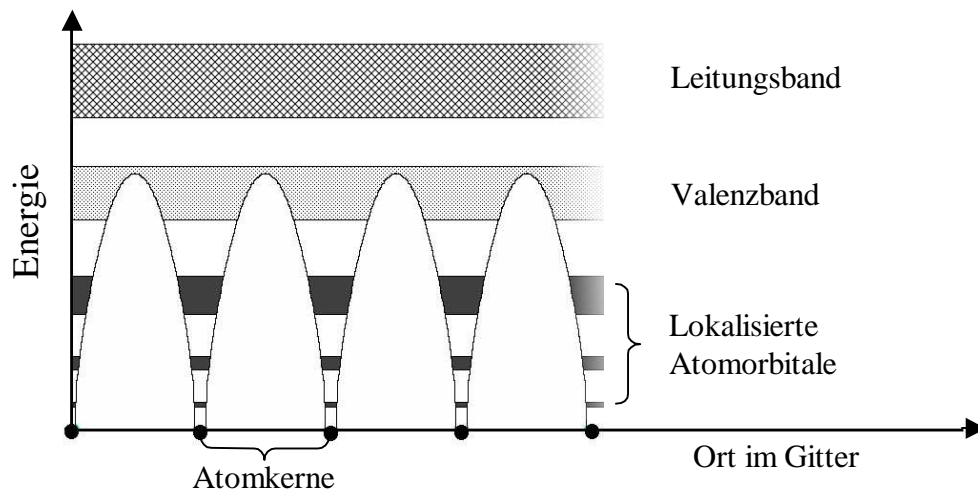


Abbildung 1.1.2: Schema der räumlichen Ausbreitung des Valenz- und Leitungsbands.

Der Transport von Ladungsträgern ist nur dann möglich, wenn sich Ladungsträger in mindestens einem der beiden interatomaren Energiebänder befinden^[11]. Ist das Valenzband voll besetzt und das Leitungsband leer, fließen entlang eines elektrischen Feldes keine Ladungsträger. Es gibt allerdings Möglichkeiten, wie man Ladungsträger generieren kann. Gelingt es beispielsweise, Elektronen in das Leitungsband anzuheben, hat man einerseits im Leitungsband negative Ladungsträger und im Valenzband eine entsprechende Zahl positiver Ladungsträger gewonnen. Ob und wie gut das funktioniert, hängt maßgeblich von der Größe der Bandlücke ab.

Nach dem Bändermodell kann demnach die Unterscheidung, ob eine Substanz elektrisch leitende oder isolierende Eigenschaften besitzt, über die Größe der Bandlücke, sowie der Besetzung des Valenz- und Leitungsbandes, erfolgen. In der Regel liegt bei Leitern eine teilweise Besetzung beider Bänder vor, wodurch sich ihre elektrischen Eigenschaften erklären lassen. Man unterscheidet bei ihnen zwischen Halbmatalen und Metallen. Bei den Halbmatalen ist die Bandlücke sehr klein ($< 0.1 \text{ eV}$) oder es liegt nur eine geringe Bänderüberlappung vor, so dass bei ihnen bereits bei Raumtemperatur Elektronen in das Leitungsband gelangen können. Halbmatalen weisen bei tiefen Temperaturen eine sehr geringe, bis keine elektrische Leitfähigkeit auf. Metalle hingegen zeigen eine deutliche Überlappung von Valenz- und Leitungsband. Sie besitzen bei tiefen Temperaturen die größte elektrische Leitfähigkeit, welche mit steigender Temperatur aufgrund der Gitterschwingung kleiner wird. Bei Isolatoren ist das Valenzband voll besetzt, das Leitungsband leer und die Bandlücke zu groß ($> 4\text{eV}^{[11]}$), als dass ein Elektron thermisch vom Valenz- in das Leitungsband angeregt werden kann. Halbleiter entsprechen in dem Grad der

Bänderbesetzung einem Isolator. Die Bandlücke liegt bei ihnen im Bereich von 0.1 eV bis 4 eV^[11]. Bei kleinen Bandlücken zwischen 0.1 eV bis 1.5 eV^[11] kann der Übergang eines Elektrons aus dem Valenz- in das Leitungsband, wie bei den Halbleitern, thermisch erfolgen. Ihre elektrische Leitfähigkeit nimmt demnach ebenfalls mit steigender Temperatur zu und ist insgesamt von der Größe der Bandlücke abhängig. Beispielsweise muss man elementares Silizium ($E_{\text{Bandlücke}} = 1.1 \text{ eV}^{[6]}$) stark erwärmen bis es eine ähnliche elektrische Leitfähigkeit wie Germanium ($E_{\text{Bandlücke}} = 0.6 \text{ eV}^{[11]}$) bei Raumtemperatur aufweist^[11]. Ab einer Bandlücke von 1.5 eV (z.B. Cadmiumsulfid $E_{\text{Bandlücke}} = 2.6 \text{ eV}^{[11]}$) gelingt der Übergang eines Elektrons aus dem Valenzband (VB) in das Leitungsband (LB) photochemisch^[11]. Abbildung 1.1.3 veranschaulicht den Unterschied zwischen Leiter, Halbleiter und Isolator, bezogen auf die Bandlücke und die Besetzung der Bänder mit Ladungsträgern.

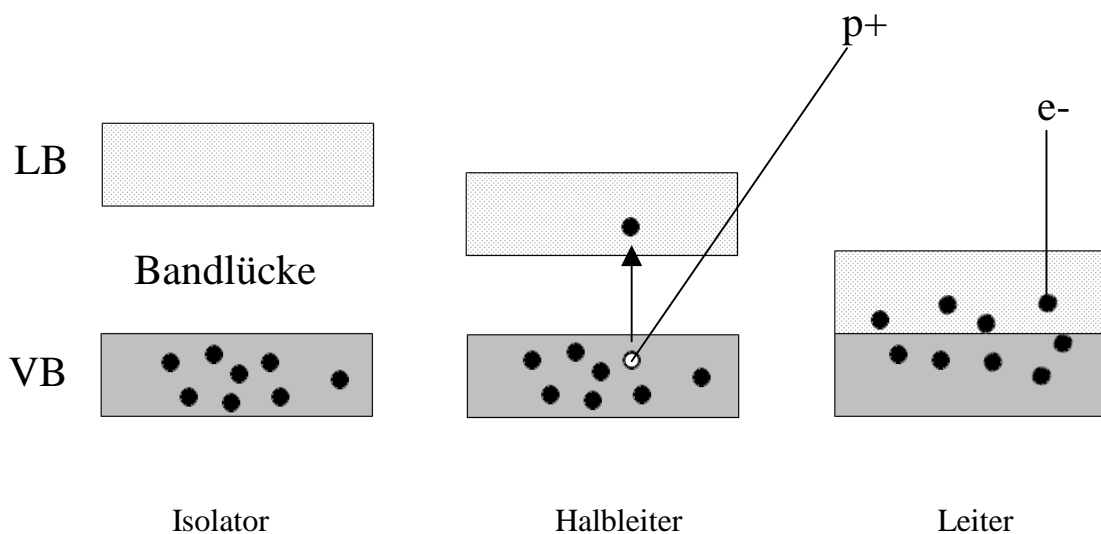


Abbildung 1.1.3: Schema zur Größe der Bandlücken bei einem Leiter, Halbleiter und Isolator.

Eine weitere Möglichkeit die Leitfähigkeit eines Stoffes zu beeinflussen, ist die Dotierung mit Fremdatomen. Fügt man in den Festkörper eines reinen Halbleiters Fremdatome mit mehr oder weniger Valenzelektronen als das Ausgangselement ein, so ist der Energieaufwand zur Herstellung der Leitfähigkeit deutlich geringer. Dotiert man beispielsweise Silizium mit dem 10⁻⁶ ten Teil Aluminium, generiert man einen Gitterdefekt. Da Aluminium nur drei anstatt vier Valenzelektronen besitzt, hat man einen Elektronenmangel und somit ein unvollständig besetztes Valenzband hergestellt. Der Energieaufwand, um dieses Elektronenloch im Valenzband entlang eines Potentialgefälles zu verschieben, ist vergleichsweise gering^[11]. Gleichmaßen kann man einen Elektronenüberschuss generieren, indem man Silizium mit Arsen dotiert. Die überschüssigen Elektronen können aufgrund der Abstoßung leicht ins Leitungsband gelangen und sich verschieben lassen. Durch den Einbau von Fremdatomen kann die elektrische Leitfähigkeit von Silizium um den Faktor 10⁶ gesteigert werden^[11].

Das Bändermodell eignet sich sehr gut, um anorganische Halbleiter zu beschreiben, da deren Festkörper als Anordnung von Atomen vorliegen. Im Gegensatz hierzu bestehen halbleitende

organische Verbindungen aus einer Anordnung von Molekülen. Die Mechanismen zum Ladungstransport werden hierzu im folgenden Abschnitt erläutert.

1.2. Ladungstransport in organischen Halbleitern

Organische Halbleiter zeichnen sich dadurch aus, dass sie über ein konjugiertes π -Elektronensystem verfügen. Diese Molekülorbitale besitzen elektronische Anregungsenergien im Bereich von nur wenigen eV. Durch Anregung werden Elektronen vom HOMO, dem höchsten besetzten Molekülorbital, in das LUMO, dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital, übertragen. Im Gegensatz zu den anorganischen Halbleitern, kommt es jedoch meistens nicht zur Ausbildung von Bändern, da zwischen den beteiligten Molekülen keine Atombindungen vorliegen. Es herrschen nur die deutlich schwächeren Van-der-Waals-Wechselwirkungen, so dass die Ausdehnung der elektronischen Zustände auf einzelne Moleküle begrenzt ist^[14]. Die Ausnahme betrifft Einkristalle kleiner Moleküle. Diese können schmale Leitungsbänder (0.1 eV) ausbilden^[15] und zeichnen sich durch einen verbesserten Ladungstransport aus. Bei Pentacen konnte die Bandbreite durch INDO-Rechnungen (intermediate neglect of differential overlapping) ermittelt werden. Für das Valenzband wurden 608 meV und für das Leitungsband 588 meV berechnet^[16]. Bei organischen Halbleitern ohne ausgeprägte Bandstruktur kann der Ladungstransport durch einen Hüpfmechanismus nach MILLER und ABRAHAMS erklärt werden^[17]. Dieser Mechanismus basiert auf der Annahme, dass Ladungsträger von dem lokalisierten Zustand eines Moleküls in den Zustand eines benachbarten springen können und die erforderliche Energiedifferenz durch Phononen-Absorption oder -Emission ausgleichen^[17]. Mit welcher Häufigkeit dies geschehen kann, beschreibt die Hüpfrate v nach Gleichung. 1.2.1.

$$\text{Gleichung 1.2.1} \quad v = v_0 \exp(-2\alpha R) \begin{cases} \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) & \Delta E > 0 \\ 1 & \Delta E < 0 \end{cases}$$

Der Parameter R gibt den räumlichen Abstand zwischen Ausgangs- und Zielmolekül an. Die Konstante α beschreibt den exponentiellen Verlauf der Wellenfunktion. Somit gibt $2\alpha R$ den Überlappungsgrad der beim Hüpfprozess beteiligten Wellenfunktionen an. v_0 ist die Gitterschwingungsfrequenz des Festkörpers und liegt im organischen Halbleiter, mit Werten von 10^{13} Hz - 10^{14} Hz, im langwelligen, sichtbaren Bereich^[18]. Ladungsträger, die zu einem Zustand höherer Energie springen, müssen thermisch angeregt werden. Die Wahrscheinlichkeit des Hüpftransports wird mit der Boltzmann-Verteilung beschrieben und nimmt für exotherme Sprünge den Wert 1 an. Für endotherme Übergänge ist die Wahrscheinlichkeit exponentiell von der Energiedifferenz der beteiligten Zustände abhängig. Aufgrund der ähnlichen Molekülumgebung in kristallinen Phasen liegt eine schmale Verteilung der Grenzorbitale vor, so dass die Energiedifferenz der Grenzorbitale gering ausfällt^[17].

In kristallinen Phasen organischer Halbleiter können sich die einzelnen Moleküle einer Verbindung unterschiedlich ordnen. In Abbildung 1.2.1 sind die drei grundlegenden Molekülordnungen vereinfacht dargestellt.

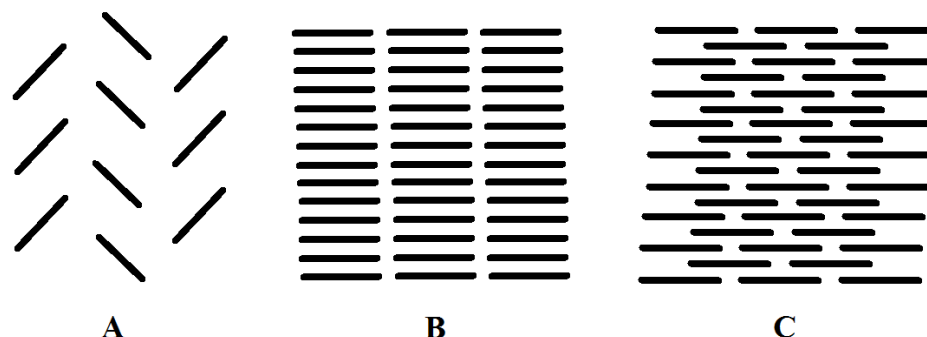


Abbildung 1.2.1: Vereinfachte Darstellung von Molekülordnungen in kristallinen Phasen organischer Halbleiter^[19].

Die Molekülanordnung nach A wird „Fischgräten“-Anordnung genannt. Bei ihr unterscheidet man zwischen einer losen Packung, ohne intermolekulare π - π -Überlappung, und einer dichter gepackten Variante, mit intermolekularer π - π -Wechselwirkung. Weiterhin kommt die lamellare Molekülstapelung B, mit eindimensionaler π - π -Überlappung, sowie eine versetzt gestapelte Packung C, mit π - π -Überlappung in zwei Dimensionen, vor^[19]. Welche Modifikation die höchsten Ladungsträgermobilitäten im Bauteil gewährleistet, ist noch nicht geklärt, da der Ladungstransport noch von weiteren Faktoren, die in Abschnitt 1.3 erläutert werden, abhängig ist. Bei den geordneten Halbleiterphasen A, B und C sind die Hüpfraten und damit der Ladungstransport größer als in amorphen Phasen. In kristallinen Phasen hängt der Ladungstransport sehr stark von der Korngröße ab, da Korngrenzen zusätzliche Ladungsträgerfallen darstellen^[20]. So ist es nicht verwunderlich, dass sich geringe Korngrößen, und damit viele Korngrenzen, negativ auf den Ladungstransport in der Halbleiter-Phase auswirken. Verunreinigungen können den Ladungstransport ebenfalls negativ beeinträchtigen, da sie weitere Ladungsträgerfallen generieren oder die Filmhomogenität herabsetzen können. Daher ist auch die Reinheit des halbleitenden Materials ausschlaggebend. Grundsätzlich können sowohl positive Ladungsträger (p-Leitung), wie auch negative Ladungsträger (n-Leitung) zum Ladungstransport beitragen. Hierbei werden die Elektronenlöcher innerhalb der HOMOs und die Elektronen innerhalb der LUMOs der Halbleitermoleküle transportiert. Bei einer Verbindung können grundsätzlich beide Ladungsträgertypen zum Ladungsausgleich beitragen, jedoch ist der Transport eines Ladungsträgers meistens bevorzugt^[21]. Im Gegensatz zu den anorganischen Halbleitern ist bei dem Großteil der organischen Halbleiter die p-Leitung stärker ausgeprägt. Die Ursache ist die chemische Instabilität vieler organischer n-Leiter unter den Betriebsbedingungen des OFETs. Bei ihnen kommt es während dem Betrieb vermehrt zu einer Degradierung der Bauteilcharakteristik. Dies kann durch die gesteigerte Oxophilie, welche die injizierten Elektronen unter Erhöhung der Elektronendichte hervorrufen, erklärt werden^[22,23]. Um die elektrischen Eigenschaften der Halbleiter in der Elektronik nutzen zu können, werden die

Verbindungen in Technikelementen verbaut. Nachfolgend werden zunächst der Transistor und später die Verwendung von organischen Halbleitern in TFTs diskutiert.

1.3. Der organische Feldeffekttransistor

1.3.1. Aufbau und Funktion

Oberflächlich betrachtet entsprechen Transistoren hinsichtlich ihrer Arbeitsweise einem Relais. Gemäß Abbildung 1.3.1 sind sie somit in der Lage, einen Stromfluss zwischen den Elektroden Source und Drain, mit Hilfe einer Steuerspannung U_G zwischen den Elektroden Source und Gate, zu schalten. Für die Funktion ist entscheidend, dass sich der Halbleiter zwischen den Elektroden Source und Drain befindet und die Gate Elektrode durch eine dünne, dielektrische Schicht vom restlichen Aufbau isoliert vorliegt.

Als Elektrodenmaterialien kommen Metalle sowie Metalloxide zum Einsatz, deren Austrittsarbeit energetisch mit der Energie des Halbleiters im Strom führenden Zustand harmonisiert. Als Isolatoren kann man beispielsweise Polymere wie PMMA oder PP verwenden. Da die Ladungsträgerdichte im Halbleiter mit der Entfernung zur Isolatorgrenzfläche abnimmt, werden organische Feldeffekttransistoren als Dünnschichttransistoren (TFT) betrieben^[24]. Bei ihnen ist die halbleitende Schicht nur wenige Nanometer stark. Eine geringe Schichtdicke des Isolators ermöglicht kleine Betriebsspannungen.

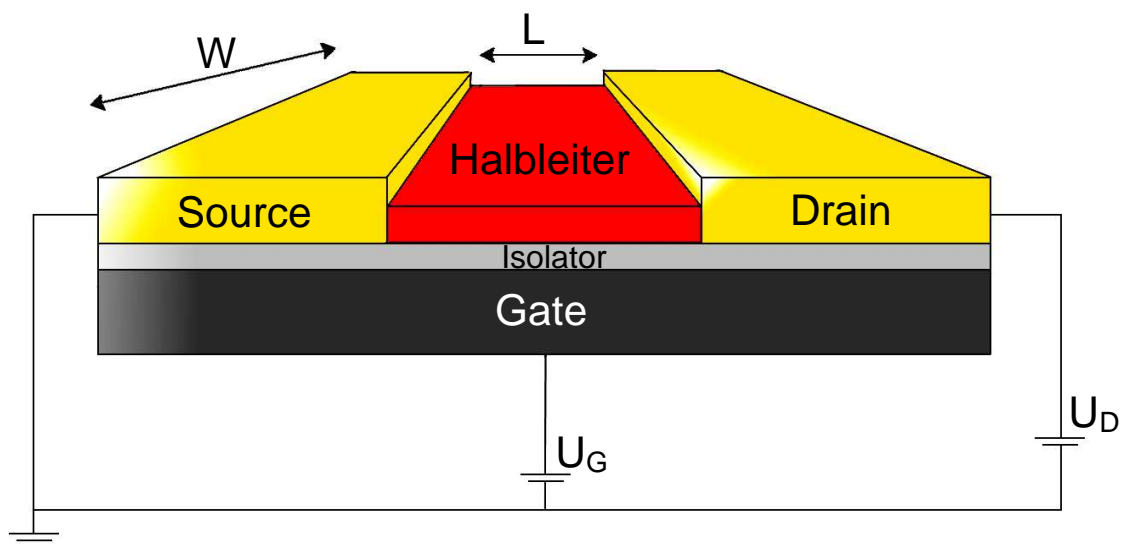


Abbildung 1.3.1: Schematischer Aufbau eines organischen Feldeffekttransistors.

Schaltet man zwischen Source und Drain ein Potential U_D , kommt es zunächst zu keinem Stromfluss. Der Transistor ist im ausgeschalteten Zustand. Erst wenn zwischen Source und Gate ein Potential U_G angelegt wird, akkumulieren Ladungsträger im Halbleiter an der Grenzfläche zum Isolator. Dadurch entsteht eine leitfähige Schicht, durch die Ladungsträger entlang des Potentialgefälles U_D fließen können. Nach der Shockley-Gleichung^[25] kann der Stromfluss I_D wie folgt berechnet werden.

Shockley-Gleichung:

$$I_D = \mu WC/L \left[(U_G - U_{th}) - \frac{1}{2} U_D \right] U_D \quad \text{für} \quad |U_D| \leq |U_G - U_{th}|$$

$$I_D = \mu WC/L (U_G - U_{th})^2 \quad \text{für} \quad |U_D| \geq |U_G - U_{th}|$$

Über die Kanaltbreite W und der Kanallänge L ist der Stromfluss I_D von der Dimensionierung des Transistors und über die Ladungsträgerbeweglichkeit μ unter anderem von den elektronischen Eigenschaften des Halbleiters abhängig. Da in einem realen Transistor nicht alle Ladungsträger, durch Materialinhomogenitäten oder Fallenzustände an der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche bzw. im Kanal, zum Ladungstransport beitragen, ist die effektive Gate-Spannung geringer als U_G . Diese Abweichung vom idealen Verhalten berücksichtigt die Schwellenspannung U_{th} , so dass im Kanal effektiv nur die Spannung $U_G - U_{th}$ anliegt. Abbildung 1.3.2 zeigt den Drain-Strom I_D gegen die Drain-Spannung U_D für verschiedene Gate-Spannungen U_G bei einem Transistor, gemäß der Shockley-Gleichung^[25].

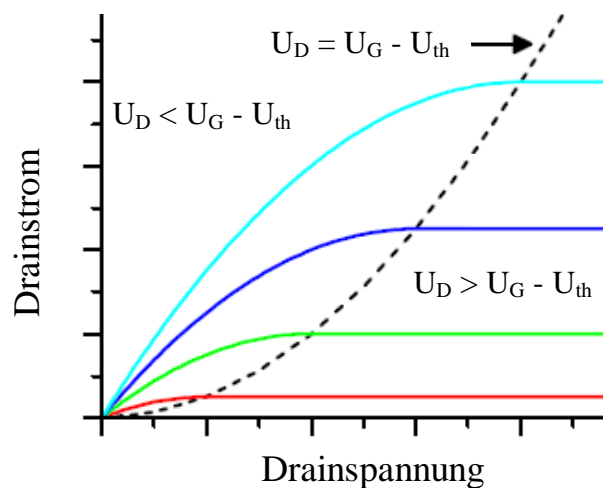


Abbildung 1.3.2: Ausgangskennlinie eines idealen Transistors ermittelt nach der Shockley-Gleichung^[25].

Der Bereich $|U_D| < |U_G - U_{th}|$ ist der Anlaufbereich. Hier steigt der Strom mit zunehmender Drain-Spannung und geht für $|U_D| = |U_G - U_{th}|$ in den so genannten Sättigungsbereich über. Ab diesem Punkt nimmt der Drain-Strom, trotz steigender Drain-Spannung, nicht weiter zu. Für sehr kleine Drain-Spannungen, $|U_D| \ll |U_G - U_{th}|$, steigt der Drain-Strom linear mit der

Drain-Spannung. Die Ladungsträgermobilität μ lässt sich im Sättigungsbereich für $|U_D| = |U_G - U_{th}|$ durch eine Auftragung von $I_D^{1/2}$ gegen U_G bestimmen.

1.3.2. Transistoranforderungen

Wenn man über die programmierte Logik komplexer Elektronikbauteile, wie Prozessoren und integrierte Schaltungen, nachdenkt, kommt man zwangsläufig zu einer Gemeinsamkeit. Informationen und Befehle werden nach dem Dualsystem gespeichert und übermittelt. Da ein Transistor diese Binärbefehle in elektrische Signale umwandelt, ist die präzise Definition der Schaltpunkte, I_{aus} für 0 und I_{an} für 1, für eine eindeutige Funktion entscheidend. Zumal beim Schaltpunkt 0, I_{aus} , ein Potential zwischen Source und Drain anliegt, sollte das halbleitende Material in diesem Zustand ein guter Isolator und für den Zustand I_{an} ein guter Leiter sein. Für das Verhältnis beider Ströme, dem On/Off-Verhältnis, wird ein großer Wert angestrebt. Weiterhin arbeiten die einzelnen Bauteile für die Bewerkstelligung logischer Aufgaben in Abhängigkeit voneinander, so dass das Ausgangssignal des einen Transistors das Eingangssignal des sich anschließenden Transistors ist. Zielsetzung sind hier reproduzierbare, kleine Schaltspannungen U_G , was besondere Anforderungen an die Verarbeitungsgüte bei den Produktionsschritten und an die Reinheit der eingesetzten Materialien stellt. Für die Erschließung hoher Informationsdichten ist ebenfalls ausschlaggebend, wie schnell ein Transistor zwischen den zwei Schaltpunkten wechseln kann. Die Taktfrequenz hängt im Wesentlichen davon ab, in welcher Zeit ein Ladungsträger den Weg zwischen den Elektroden passieren kann. Eine gute Beweglichkeit der Ladungsträger sowie kurze Kanallängen L , ermöglichen hohe Frequenzen und damit eine hohe Bauteilkomplexität (Richtung des grauen Pfeils in Abb. 1.3.3). Abbildung 1.3.3 zeigt diesen Zusammenhang zwischen der Ladungsträgermobilität μ und der Transistordimensionierung für die Logik eines RFID (rote Linie in Abb. 1.3.3).

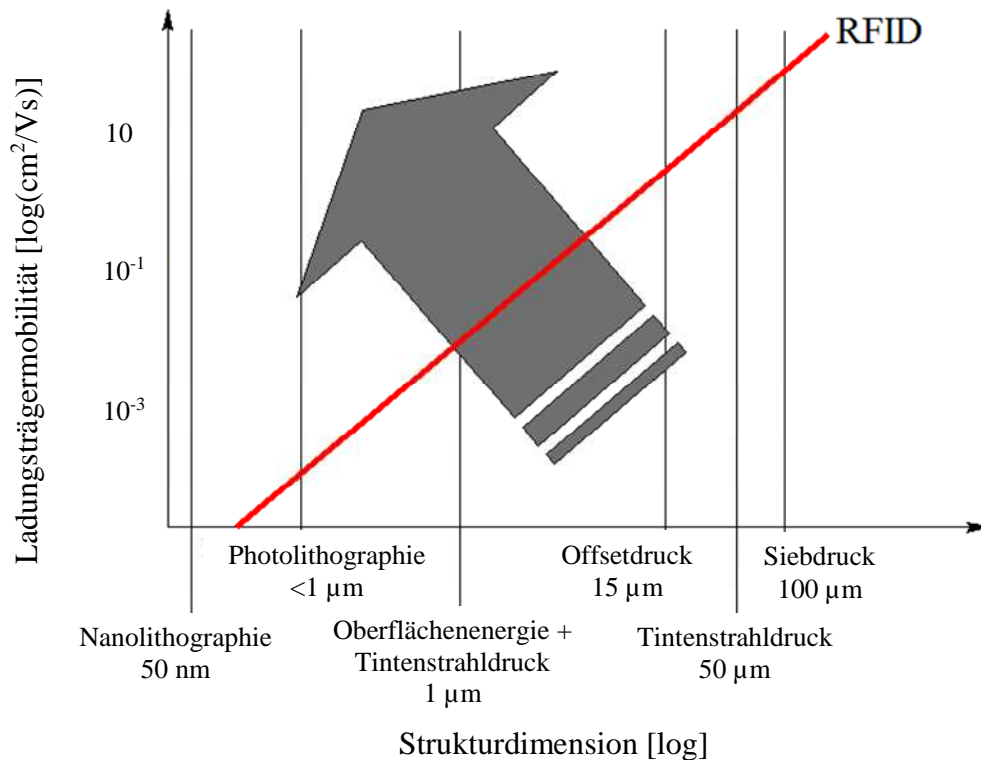


Abbildung 1.3.3: Ladungsträgermobilität μ und Transistordimensionierung für die Logik eines RFID^[26].

Die Beweglichkeit der Ladungsträger bezieht sich nicht nur auf den Bereich innerhalb der Halbleiterphase, sondern besonders auf die Phasengrenzen zu den beiden Elektroden und dem Dielektrikum. Wenn die Energiedifferenz zwischen der Austrittsenergie der Ladungsträger aus den Elektroden und der Energie des Halbleiter-Transportkanals klein ist und außerdem ein guter Kontakt zwischen den Phasen sichergestellt ist, ist die Injektion von Ladungsträgern und damit der Ladungstransport zwischen den Elektroden diesbezüglich ungehemmt. Abbildung 1.3.4 korreliert die Energie der Elektrodenladungsträger mit der Energie der Transportkanäle für einen p- und einen n-Leiter.

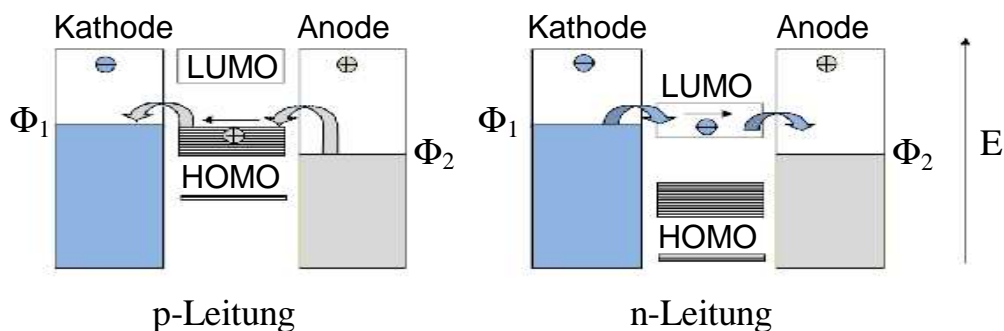


Abbildung 1.3.4: Schematische Darstellung von p- und n-Leitung.

Je kleiner die Energieunterschiede während der Ladungsträgerinjektion sind, desto kleiner ist der Injektionswiderstand. Makroskopisch können aber strukturelle Inhomogenitäten (aus der Herstellung oder durch schlechten Materialkontakt) zusätzliche Widerstände generieren. Diese können die Funktion des Bauteils negativ beeinträchtigen.

Somit sind die drei wichtigsten Eigenschaften eines organischen Halbleiters für OFET-Anwendungen: Die Ladungsträgermobilität μ , die Prozessierbarkeit und die Fähigkeit der Materialien, elektrische Kontakte herzustellen. Da der gemessene Wert der Ladungsträgermobilität μ die beiden anderen Eigenschaften mit einschließt, wird μ in der Literatur häufig als Vergleichswert für verschiedene Materialien herangezogen. Die Herstellung der Bauteile hat dabei sehr großen Einfluss auf die erzielbaren Eigenschaften. Daher wird im folgenden Abschnitt näher auf die Herstellung von Transistoren eingegangen.

1.4. TFT-Herstellung

Die Kernmotivation für organische Elektronik sieht die Vermarktung kostengünstiger Bauteile auf flexiblen Substraten vor. Als Substrate werden dafür Polymerfolien eingesetzt, welche die Aufdampftemperaturen der Transistorbestandteile auf einen oberen Wert von deutlich unter 400°C limitieren^[27]. Die Formstabilität des Substratmaterials muss während und nach dem Herstellungsprozess gewährleistet sein. Grundsätzlich erfolgt die Herstellung von Transistoren über das schichtweise Aufbringen unterschiedlicher Materialien. Die erzielbare Leistung des Transistors hängt dabei, wie aus Abb. 1.3.3 hervorgeht, nicht nur von den elektronischen Eigenschaften der eingesetzten Materialien ab. Der Grad der Miniaturisierung, die Homogenität der Schichten und die Strukturauflösung sind ebenfalls entscheidend. Für die Prozessierung werden die physikalischen Eigenschaften, wie z.B. der Sublimationstemperatur oder der Löslichkeit einer Verbindung, ausgenutzt und sind somit für die Wahl der Technologie ausschlaggebend. Für die Herstellung kann man die Materialien aus der Gasphase oder aus der Lösung auftragen.

1.4.1. Verarbeitung aus der Gasphase

Für die Verarbeitung aus der Gasphase wird ein Halbleiter in einer Vakuumkammer, gemäß Abbildung 1.4.1, sublimiert und auf dem kühleren Substrat abgeschieden. Die erforderlichen Strukturen werden dabei über Schattenmasken oder lithographisch erzeugt.

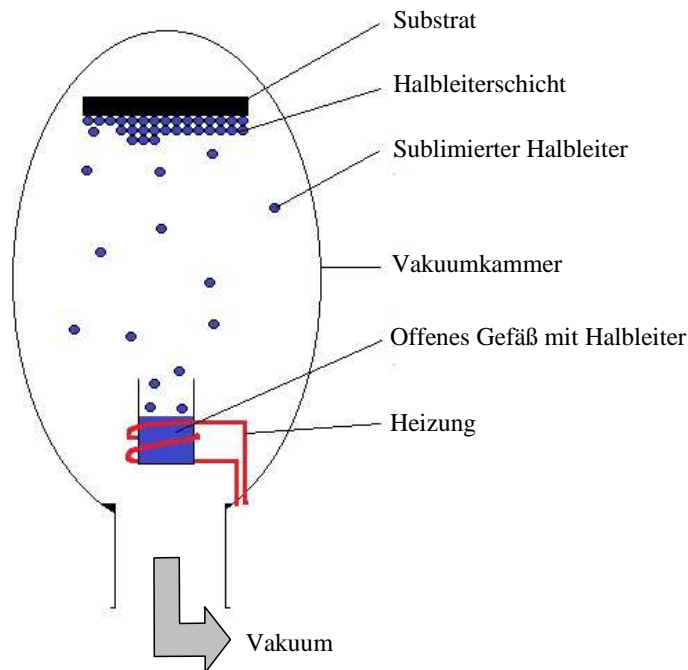


Abbildung 1.4.1. Vereinfachtes Schema einer Vakuum-Apparatur zur Herstellung eines TFT.

Der Vorteil dieser Methode liegt in der reproduzierbar hohen Reinheit und Ordnung aufgedampfter Schichten, was sich positiv auf das Leistungsvermögen der hergestellten Bauteile auswirkt. Dem gegenüber stehen die hohen Prozesskosten der Vakuumtechnik, wodurch sich vor allem großflächige Anwendungen und hohe Stückzahlen als problematisch erweisen^[28].

1.4.2. Verarbeitung aus Lösung

Für die Verarbeitung aus Lösung können Halbleiter in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst oder dispergiert und mittels Additive stabilisiert werden. Die so hergestellte Tinte wird nach gängigen Druckverfahren, wie Tintenstrahl, Sieb- oder Rollendruck, prozessiert. Die erreichbare Auflösung der Strukturen wird durch den technischen Stand des jeweiligen Druckverfahrens limitiert. Die Güte der Schichten wird von den Eigenschaften der Tinte während des Drucks und dem Umstand beeinflusst, in wie weit sich die unterschiedlichen Lösungsmittel der eingesetzten Tinten beim schichtweisen Auftragen beeinträchtigen. In Bezug auf Auflösung und Schichthomogenität ist das Druckverfahren dem Dampfverfahren deutlich unterlegen. Für die Erschließung des „low cost“-Marktsegments sind die niedrigen Produktionskosten sowie die unproblematische Fertigung großer Stückzahlen, von Vorteil.

Für die Darstellung von Dünnschichttransistoren kommen verschiedene Halbleiter, anorganische wie organische, in Frage. Nachfolgend werden die zwei Klassen miteinander verglichen.

1.4.3. Halbleiter für die TFT-Herstellung

Für den Einsatz in TFTs können nach den zuvor beschriebenen Methoden sowohl anorganische als auch organische Halbleiter prozessiert werden. Aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften lassen sich anorganische Materialien effektiv aufreinigen und aus der Gasphase verarbeiten. Durch ihre thermische Stabilität kann die innere Ordnung der generierten Schichten durch Tempern gesteigert werden. Begrenzt man die Herstellungstemperatur auf den Bereich für flexible Substrate, lassen sich lediglich amorphe Phasen erzeugen, welche für Silizium Elektronenmobilitäten in der Größenordnung von $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aufweisen^[5]. Dem gegenüber stehen Elektronenmobilitäten von $1400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Siliziumeinkristalle^[29]. Zur Verarbeitung aus Lösung werden anorganische Halbleiter in einem geeigneten Lösungsmittel dispergiert und mittels Additive stabilisiert. Für gedruckte Schaltungen auf Basis von Zinkoxid sind bereits Ladungsträgermobilitäten von $>1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht worden. Bei einem aus Lösung gedruckten (Poly)Silizium-FET wurden sogar beeindruckende $108 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ publiziert^[30]. In Hinblick auf flexible Substrate erweisen sich die verwendeten Additive in den Dispersionen als Störfaktor. Um im Bauteil hohe Mobilitäten zu erreichen, müssen diese Additive nach dem Druckprozess thermisch entfernt werden. Die dafür erforderlichen Temperaturen sind mit flexiblen Polymersubstraten inkompatibel^[31].

Bei den organischen Halbleitern unterscheidet man zwischen den Polymeren und den niedermolekularen Verbindungen, den so genannten „small molecules“. Polymere haben aufgrund ihrer großen Molmasse einen sehr niedrigen Dampfdruck und können in der Regel nicht aus der Gasphase verarbeitet werden. Dieses Verfahren erfordert ein Mindestmaß an thermischer Stabilität. Bei Polymeren sind die zwischenmolekularen Kräfte größer als die innermolekularen Bindungskräfte, so dass bei thermischer Anregung Bindungsbrüche stattfinden, welche der Sublimation vorausgehen. Dabei wird das Material zerstört. Polymere lassen sich dafür in vielen organischen Lösungsmitteln solvatisieren. Diese Polymerlösungen haben gute Filmbildungseigenschaften, so dass die Herstellung von Drucktinten dementsprechend begünstigt ist. Zu den großen Nachteilen zählen ihre hohe Polydispersität und eine geringe Ordnung im Festkörper. Weiterhin ist ihre Aufreinigung schwierig. Im Allgemeinen werden bei Polymeren niedrigere Ladungsträgermobilitäten erreicht, siehe Abb. 1.4.2, als bei den niedermolekularen Halbleitern. Sehr hohe Ladungsträgermobilitäten konnten am Beispiel eines Benzothiadiazol-Cyclopentadithiophen-Copolymeren, mit $1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ im p-Kanal^[32], und für ein wasserlösliches Polypyridinphenylen, mit $3.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ im n-Kanal^[33], gemessen werden. Für die Mehrheit der polymeren Halbleiter liegt die Ladungsträgermobilität jedoch deutlich niedriger.

Die Gruppe der „small molecules“ lassen sich aufgrund ihres hohen Dampfdruckes, analog anorganischer Halbleiter, durch Sublimation verarbeiten. Dies bezieht die Aufreinigung durch Gradientensublimation mit ein. Die erzielbare Reinheit ist im Vergleich zu den Polymeren sehr hoch, so dass bei ihnen tendenziell höhere Ladungsträgermobilitäten erreicht werden. Die Verarbeitungstemperaturen von $<150^\circ\text{C}$ gehen mit den Materialien flexibler Substrate konform. Für viele Verbindungen können auf diese Weise dünne Filme mit einem hohen Ordnungsgrad hergestellt werden. Für Pentacen wurden im TFT bereits Ladungsträgermobilitäten von $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ im p-Kanal erreicht^[34], für ein Titanyl-Phthalocyanin lag die gemessene Mobilität sogar doppelt so hoch^[35].

Für die Verarbeitung aus Lösung ist diese zwischenmolekulare Ordnung hinderlich, da es auf der anderen Seite das Lösungsverhalten verschlechtert. In Abbildung 1.4.2 werden exemplarisch die Löslichkeit sowie die Ladungsträgermobilität des „small-molecules“ Pentacen, denen dreier Polymere, F8T2, P3HT und OC1C10-PPV, gegenübergestellt.

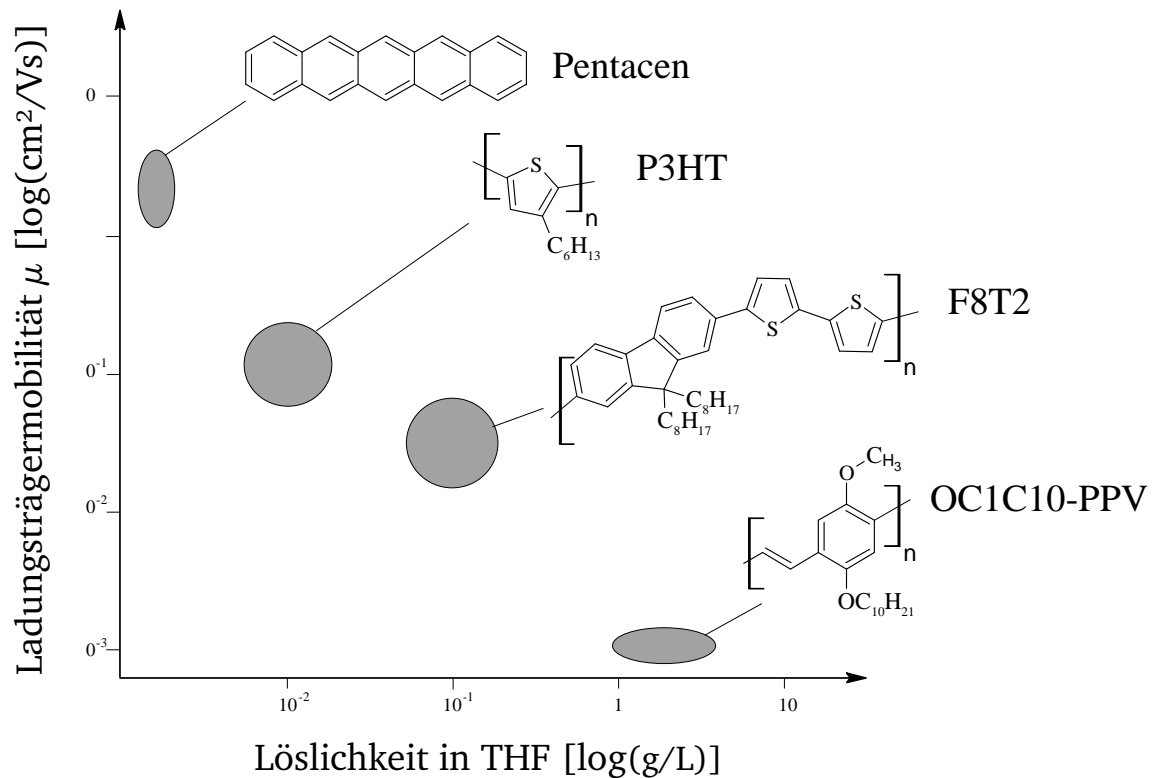


Abbildung 1.4.2: Ladungsträgermobilität und Löslichkeit einiger organischer Halbleiter^[34,36,37,38].

In Übereinstimmung mit Abbildung 1.3.3 aus Abschnitt 1.3.2 wird ersichtlich, dass bereits organische Transistorsysteme für die Bewältigung einfacher, logischer Aufgaben entwickelt wurden. Die im Labormaßstab erreichten Ladungsträgermobilitäten müssen allerdings auf den Produktionsmaßstab übertragbar sein. Hier fließen Größen ein, welche vor allem die Herstellung, Handhabung und Verarbeitung betreffen. Seit der Entdeckung der halbleitenden Eigenschaften einiger π -konjugierter Kohlenwasserstoffe wurde diese Thematik, mit dem Ziel maßgeschneiderte Systeme zu entwickeln, intensiv erforscht. Vor allem die niedermolekularen Verbindungen erscheinen aufgrund ihrer einfachen Aufreinigung und guten elektrischen Eigenschaften vielversprechend und werden in den folgenden Abschnitten gezielt vorgestellt.

1.5. Niedermolekulare Verbindungen

Aus der Bandbreite synthetisch realisierbarer Verbindungen, welche in Konjugation stehende π -Orbitale besitzen, sind in einem Molmassenbereich zwischen ca. 200 g/mol und 2000 g/mol viele Substanzen denkbar. Da dies nicht nur reine Kohlenwasserstoffe, sondern auch andere Nichtmetalle, vor allem Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel sowie Halogene betrifft, wurden in den vergangenen 20 Jahren eine Vielzahl von Verbindungen synthetisiert und im Hinblick auf ihre elektrischen Eigenschaften untersucht. Der Großteil der erforschten Substanzen zeigte dabei ausgeprägten p- Ladungstransport^[26].

1.5.1. p-Leiter

Abbildung 1.5.1 zeigt eine Selektion organischer Halbleiter mit guten Lochtransporteigenschaften im TFT.

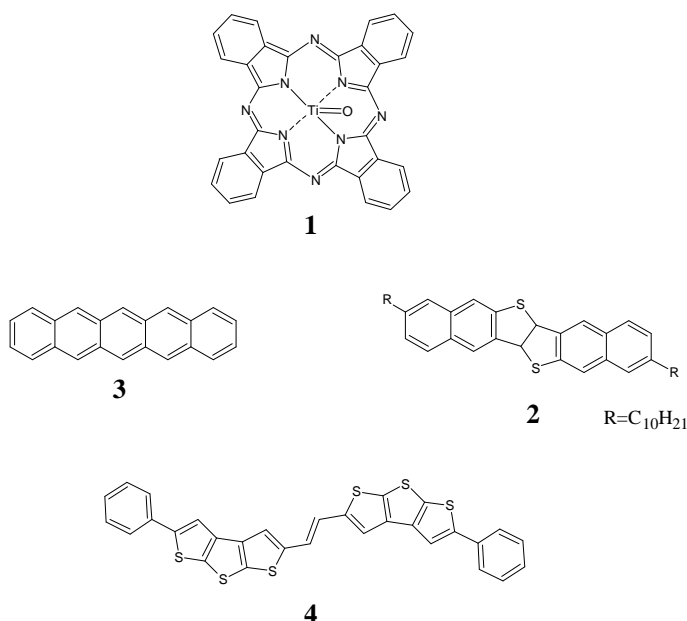


Abbildung 1.5.1: Gruppe von p-Leitern mit Ladungsträgermobilitäten $>1\text{cm}^2/\text{Vs}$.

Bei den in Abbildung 1.5.1 schematisierten Molekülen handelt es sich um annelierte, aromatische Zyklen, welche über ein weitreichendes π -System verfügen. Das HOMO liegt energetisch um die 5.1 eV, was der Austrittsarbeit des Elektrodenmaterials Gold entspricht. Des Weiteren weisen alle vier Verbindungen C₂-Symmetrie auf und sind, mit Ausnahme von Verbindung 1, planar. Dies ist ein Indiz für eine hohe Ordnung in der Halbleiterphase. Die

elektronenreichen Chalkogene, wie Schwefel, wirken sich positiv auf den Ladungstransport aus^[39], da die Substitution von Kohlenstoff mit einem Chalkogen die Bandlücke zwischen HOMO und LUMO vergrößert und somit zu einer Stabilisierung gegenüber Umwelteinflüssen führt^[40,41]. Weiterhin neigen Thiophen basierte Halbleiter, im Gegensatz zu den Benzol basierten Derivaten, nicht zu Dimerisierung durch Lichteinfluss^[42]. Titanylphthalocyanin (**1**) gehört zu einer Gruppe von stickstoffhaltigen Halbleitern mit Porphyrin Grundgerüst^[43], deren Eigenschaften in OFETs weitreichend untersucht wurden^[43,44]. Sie sind synthetisch einfach zugänglich und lassen sich beispielsweise nach Abbildung 1.5.2 durch thermische Reaktion von Phthalsäuredinitril (**5**) mit Titan-*tert*-Butanolat (**6**), in Anwesenheit von Stickstofflieferanten wie Harnstoff, darstellen^[45].

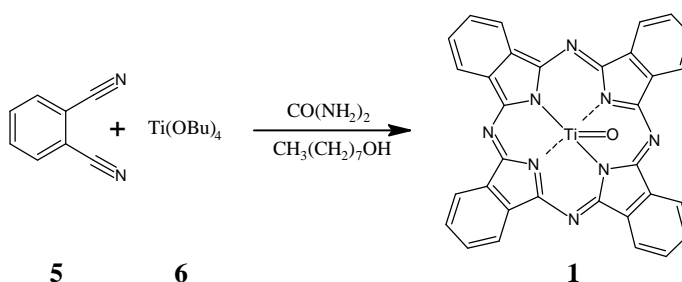


Abbildung 1.5.2: Darstellung von Titanylphthalocyanin (**1**).

Durch ihr ausgeprägtes Kristallisationsvermögen lassen sie sich gut aufreinigen. Bei dem in Abbildung 1.5.2 gezeigten TiOPc (**1**) wurde im TFT eine Ladungsträgermobilität von $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ermittelt^[35]. Die Verbindungen **2** und **4** stehen für eine ganze Reihe von Heterozyklen, welche von Oligothiophenen, über Thienoacene (**2**), bis hin zu den Oligithiothienophenen (**4**) reichen. Seit der Entwicklung des ersten OFET aus Polythiophen im Jahre 1986, ist der Thiophen-Ring dabei oftmals das verwendete Heteroatom-Molekülfragment^[46,47,48]. Während man Oligothiophene meist durch Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplung von halogenierten Thiophenen aufbaut^[49,50], erhält man annelierte Thiophene durch Zyklisierungsreaktionen, wie in Abbildung 1.5.3 schematisiert^[49,51].

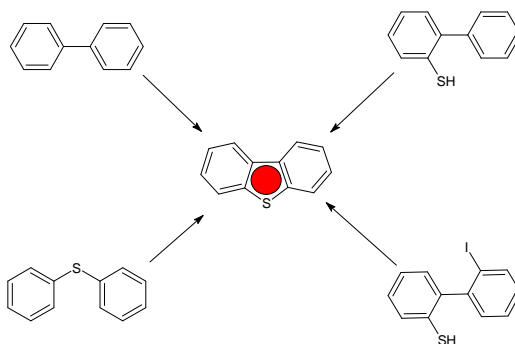


Abbildung 1.5.3: Aufbau des Thiophenzyklus.

Bei den Acenen, wie Pentacen (**3**), steigt die Ladungsträgermobilität mit zunehmender Ausdehnung des π -Systems. So konnten beim Anthracen, im Einkristall und tiefen Temperaturen, Lochmobilitäten von $0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nachgewiesen werden^[52]. Beim Tetracen lagen die Werte bei $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ im TFT und bei $2.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ im Einkristall^[53]. Der in der Literatur wohl am häufigsten diskutierte Halbleiter ist das Pentacen (**3**). Er gehört heute zu den Halbleitern mit der höchsten Ladungsträgermobilität. Im TFT wurden im p-Kanal $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen^[34], im Einkristall sogar $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[54]. Die erste Synthese von Pentacen (**3**) gelang MILLS et al. 1912 aus Pyromellitsäuredianhydrid und Benzol, wie in Abbildung 1.5.4 dargestellt^[55].

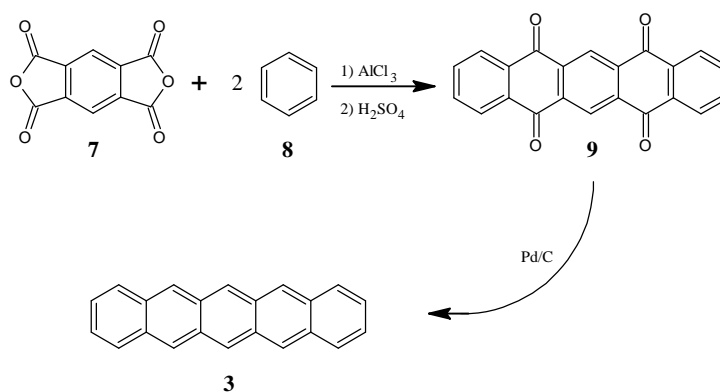


Abbildung 1.5.4: Pentacensynthese nach MILLS et al.^[55].

Eleganter ist die Synthese nach Abbildung 1.5.5. Hier entfällt im Vergleich zur MILLS-Route die Friedel-Crafts-Acylierung^[56].

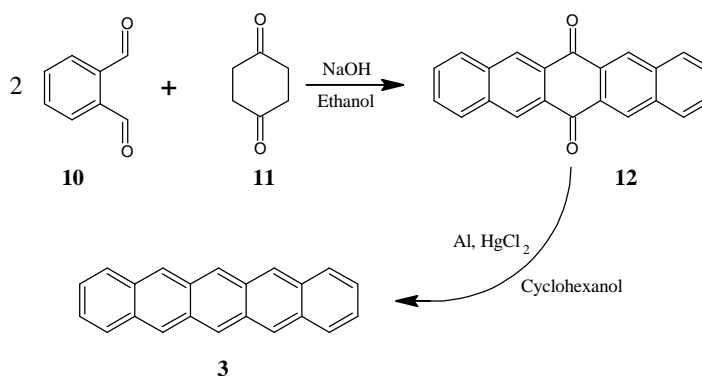


Abbildung 1.5.5: Darstellung von Pentacen (**1**) über Aldolkondensation^[56].

Alternativ kann Pentacen (**3**) nach Abbildung 1.5.6 über eine Diels-Alder-Zykloaddition dargestellt werden^[57].

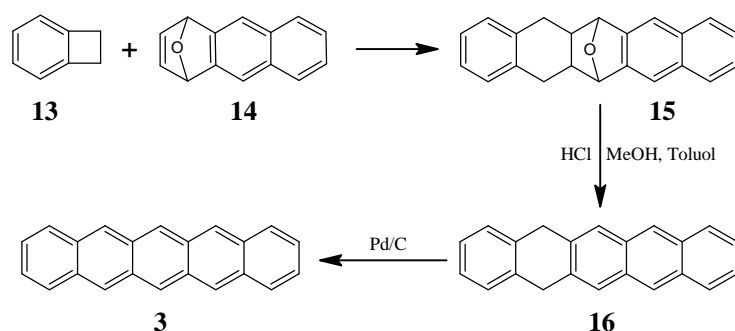


Abbildung 1.5.6: Darstellung von Pentacen (1) über Diels-Alder-Reaktion^[57].

Basisschritt dieser Sequenz ist die thermische Diels-Alder-Zyklisierung mit Benzocyclobuten (13) und Anthracen-1,4-endoxid (14). Das Zwischenprodukt 15 muss im Anschluss im Säuren zu 5,14-Dihydropentacen (16) dehydratisiert und final über Pd/C zu Verbindung 3 dehydriert werden.

Ein großer Nachteil von höheren Acenen ist ihre Lichtempfindlichkeit. Während die Bandlücke von Anthracen noch 4.0 eV^[58] groß ist, verkleinert sie sich über Tetracen mit 2.6 eV^[59], bis hin zum Pentacen mit 1.8V^[60], fortschreitend, so dass ihre Stabilität gegenüber Licht immer weiter zurückgeht. Stark verdünnte Lösungen von Pentacen (3) in 1,2-Dichlorbenzol entfärben sich binnen weniger Minuten in Anwesenheit von Licht und Sauerstoff^[61]. In Abbildung 1.5.7 ist anhand von Tetracen (17) schematisiert, wie höhere Acene unter dem Einfluss von Licht zu 18 und 19 dimerisieren können^[61,62].

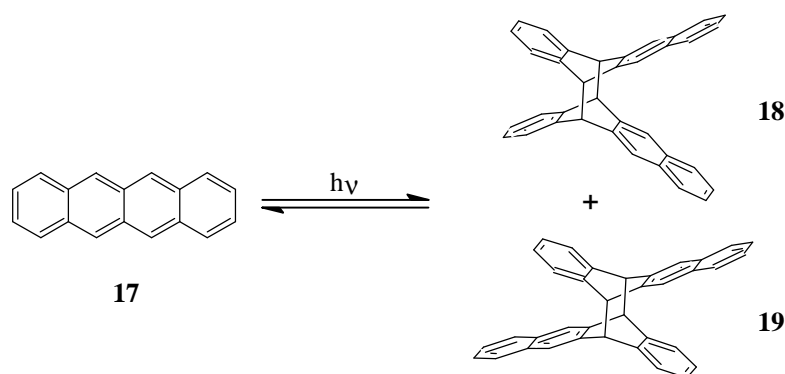


Abbildung 1.5.7: Dimerisierung von Tetracen (17) in Anwesenheit von Licht^[61,62].

Im Allgemeinen sind diese Reaktionen reversibel, so dass Tetracen (17) aus seinen Dimeren 18 und 19 thermisch zurückgewonnen werden kann. Bei Pentacen (3) ist das Gleichgewicht stark zu Ungunsten des Pentacens verschoben, da seine Dimere aus Lösung ausfallen und sich so der Gleichgewichtsreaktion entziehen^[63]. Die Neigung höherer Acene zur Oxidation ist hingegen nicht reversibel, was an ihren energetisch hoch liegenden HOMOs liegt. Von

Anthracen ($-5.7 \text{ eV}^{[58]}$) über Tetracen ($5.2 \text{ eV}^{[59]}$) nach Pentacen ($-5.0 \text{ eV}^{[60]}$) erhöht sich die Empfindlichkeit. Wie in Abbildung 1.5.8 dargestellt, bieten vor allem die Peripositionen der Acene Angriffspunkte für Sauerstoff, da hier die Elektronendichte am höchsten ist.

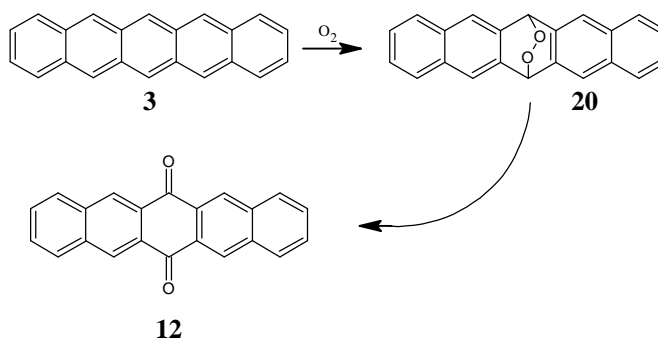


Abbildung 1.5.8: Oxidation von Pentacen (**3**) mit Sauerstoff^[64].

Für Pentacen (**3**) wurde der Zerfallsmechanismus, welcher über die Zwischenstufe eines Endoperoxids (**20**) verläuft, aufgeklärt^[64]. Pentacen (**3**) kann oxidativ mit Singulett-Sauerstoff über einen konzertierten Mechanismus zerfallen oder radikalisch und schrittweise mit Triplett-Sauerstoff. In beiden Fällen entsteht über den Reaktionsverlauf das 6,13-Pentacenhydrochinon (**12**). So ist die Gewinnung von hochreinem Pentacen (**3**) sehr anspruchsvoll. Selbst nach zweimaliger Sublimation von **3** betrug der Gehalt an **12** immer noch 0.028%^[54]. In Kombination mit der eingeschränkten Löslichkeit von **3** in den gängigen organischen Lösungsmitteln, ist es somit schwer, leistungsfähige Bauteile aus Lösung herzustellen. Aus hinreichend konzentrierten Lösungen von **3** in heißem 1,2,4-Trichlorbenzol ist es dennoch gelungen, Schichten herzustellen, bei denen Lochmobilitäten von $0.45 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen werden konnten^[65]. Letztlich ist man dazu übergegangen, diese Peripositionen zu schützen und gleichermaßen die Solubilität für eine produktionsorientierte Verarbeitung zu erhöhen.

Durch Einführung von löslichkeitsvermittelnden Alkyl-Gruppen kann man diesem zuvor erläuterten Verhalten auf Kosten der Ladungsträgerbeweglichkeit entgegenwirken. Unsubstituiertes Pentacen nimmt im Festkörper eine lose „Fischgräten“-Anordnung, Typ A Abb. 1.2.1 ein, welche keine π - π -Wechselwirkung senkrecht zur Molekülebene zulässt. Trotzdem ist eine gute Überlappung entlang der Molekülschichten, von Flanke zu Flanke, vorhanden, was den guten Ladungstransport im Pentacen erklärt^[39]. Peripositionale Seitenketten an der Molekülflanke beeinträchtigen die Überlappung der HOMOs benachbarter Pentacengrundkörper und verringern damit die Mobilität der Ladungsträger durch die Halbleiterphase. Die höchste erreichte Ladungsträgermobilität peripositional substituierter Pentacene mit „Fischgräten“-Anordnung liegt für das 6,13-Di(2'-thienyl)pentacen bei $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}^{[66,67]}$. ANTHONY et al. umgeht die Störung der π - π -Wechselwirkung entlang der Flanke des Pentacengrundkörpers von direkt angebundenen Alkylgruppen durch die Einführung Ethinyl-verbrückter Alkyl- oder Trialkylsilyl-Gruppen. Bei ihnen wechselt die Molekülpackung,

je nach räumlichem Anspruch der Seitenketten, zu den lamellenartigen Anordnungen, Typ **B** und **C**, Abbildung 1.2.1, was eine stärkere π - π -Wechselwirkung senkrecht zur Molekülebene ermöglicht. So neigen Derivate mit einer Seitenkettenlänge >700 pm, entsprechend der halben Länge des Pentacenmoleküls, zur Bildung der Phasenorientierung nach **B**. Hingegen tendieren Seitenketten mit einer Ausdehnung < 700 pm zur Bildung der Modifikation **C**, bei der die höchsten Mobilitäten erreicht werden konnten^[68,69,70,71]. Anhand peripositional (Triisopropylsilyl)ethinyl-funktionalisierten Pentacen, Typ **C**, wurden im Bauteil $1.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ermittelt^[72]. Abbildung 1.5.9 zeigt exemplarisch die Einführung von peripositionierten, Ethinyl-verbrückten Seitengruppen, ausgehend von 6,13-Pentacenhydrochinon (**12**).

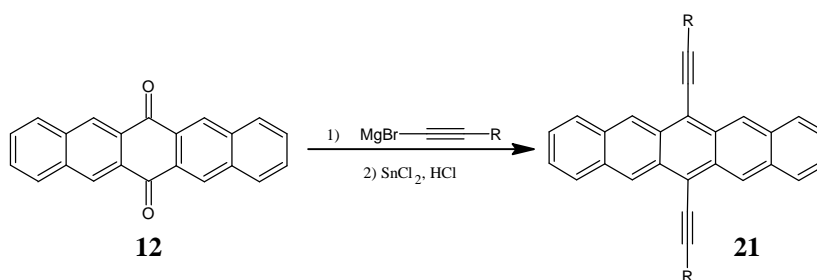


Abbildung 1.5.9: Einführung von peripositionierten Ethinyl-Seitenketten im Pentacen (**3**)^[71].

Für die Darstellung nutzt man die Elektrophilie der Keto-Gruppen im 6,13-Pentacenhydrochinon (**12**) aus. Die Seitenketten können beispielsweise in Form des hier abgebildeten Grignard-Reagenz eingeführt werden. Im Anschluss erfolgt die Reduktion unter Erhalt von **3**. Parallel dazu ist es gelungen, so genannte „Precursor“ aus Lösung zu verarbeiten. Hierbei wird ein Halbleitervorläufer mit einer löslichkeitsvermittelnden Abgangsgruppe synthetisiert und aus Lösung prozessiert. Anschließend wird die so erhaltene Schicht thermisch nachbehandelt, so dass man final, nach erfolgter Eliminierung, den entsprechenden Halbleiter erhält. Das Tempern erfolgt bei Temperaturen zwischen 120°C und 200°C und schließt somit eine Verarbeitung auf flexiblen Substraten mit ein. Abbildung 1.5.10 zeigt die Darstellung einer N-Sulfinylacetamid verbrückten Pentacen-Vorstufe.

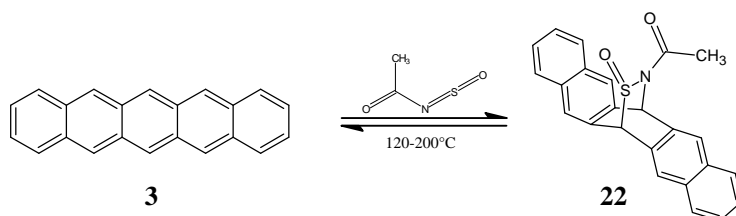


Abbildung 1.5.10: Darstellung eines N-Sulfinylacetamid verbrückten Pentacen-Precursors **22**^[68].

An den so hergestellten Schichten konnten Lochmobilitäten von $0.89 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ermittelt werden^[73]. Da die Ladungsträgermobilitäten mit zunehmender Ausdehnung des π -Systems steigt, hat man auch höhere Acene, wie Hexacen (**23**) und Heptacen, untersucht^[74,75]. Ihre Verwendung in OFETs ist aufgrund ihrer hohen Reaktivität kritisch. Während Lösungen von zweifach Triisobutylsilylethynyl-geschützten Hexacen (**23**) nur langsam in Anwesenheit von Licht und Sauerstoff degradieren, kann **23** in kristalliner Form unter Ausschluss von Licht mehrere Monate gelagert werden. Das Heptacen-Pendant ist schlechter löslich und instabiler. In Lösung und im Dunkeln degradieren diese Ethinyl-funktionalisierten Heptacene trotz Schutzgruppen innerhalb von nur 24 Stunden^[76]. Nachdem sich die direkte Ausweitung des π -konjugierten Systems, Abb. 1.5.11 Route A, vorerst als Sackgasse erweist, ist man dazu übergegangen, das annelierte Ringsystem höherer Acene in Segmente aufzuteilen, die in Konjugation zueinander stehen. Dies kann in Form von Oligoacenen in einer Dimension, Abb. 1.5.11 Route B, und bei Arenen in zwei Dimensionen, Abb. 1.5.11 Route C, geschehen.

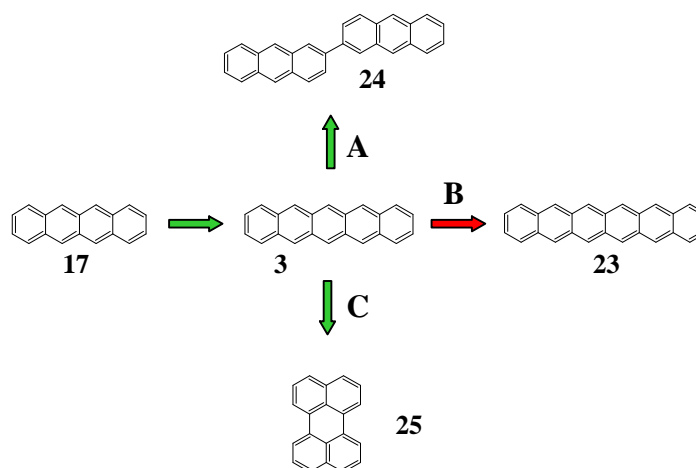


Abbildung 1.5.11: Erweiterung des π -konjugierten Systems bei Oligoacenen.

Die Erhöhung des Aspektverhältnisses, bei gleichzeitig kleineren Acen-Segmenten, führte zu einer Reihe von Oligoacenen, deren Vielfalt sich beinahe nahtlos bis zu den Polymeren erstreckt. Dabei zeigen vor allem die niederen Oligoacene gute bis sehr gute elektrische Eigenschaften. Abbildung 1.5.12 hebt drei dieser Oligoacene hervor.

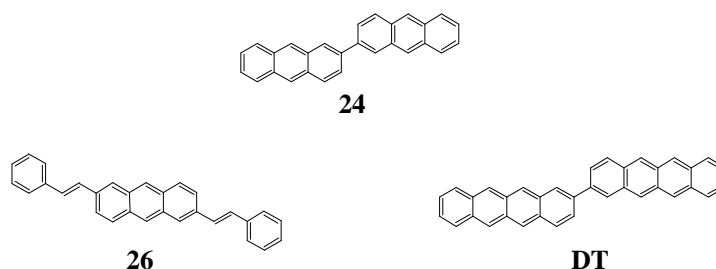


Abbildung 1.5.12: Leistungsfähige Oligoacene.

Die Verbindungen **24**, **26** und **DT** kombinieren gegenüber Pentacen (**3**), gute Ladungsträgermobilitäten mit einer gesteigerten Stabilität^[65]. TFTs mit Ditetracen (**DT**) als Halbleiter lieferten Lochmobilitäten von 0.6 cm²/Vs, Dianthracen (**24**) 1 cm²/Vs und das Diphenylvinylanthracen (**26**) sogar 1.3cm²/Vs^[77,78,79]. Die Stabilitätsuntersuchung erbrachte, dass die Ladungsträgermobilität eines Pentacen-basierten Transistors, nach einem Monat unter atmosphärischen Bedingungen, von 1.05 cm²/Vs auf 0.03cm²/Vs zurückging. Im Vergleich dazu sanken die Lochmobilitäten bei einem Derivat von **26**, 2,6-Di(2-(4-pentylphenyl)vinyl)anthracen, von 1.28 cm²/Vs auf 0.95 cm²/Vs, nach einer Zeitspanne von 20 Monaten unter äquivalenten Bedingungen^[79,80]. Dies zeigt zum einen, wie effektiv diese Segmentierung die Stabilität fördert und zum anderen, wie wichtig stabile Verbindungen für die Produktion von langfristig leistungsfähigen Bauteilen ist.

Bei Arenen, wie Perylen (**25**), Triphenylen (**27**) und Coronen (**28**) liegt das konjugierte π -System in zwei Dimensionen erweitert vor. In Bezug auf den Ladungstransport, liefern sie im Vergleich zu den Oligoacenen weniger zufriedenstellende Ergebnisse. An dem in Abbildung 1.5.11 gezeigten Perylen (**25**), konnten durch TOF- Messungen (Time of Flight), noch Feldeffektmobilitäten von maximal 0.3 cm²/Vs bestimmt werden^[81, 82, 83]. Triphenylen (**27**) und Coronen (**28**), die eingehend wegen ihrer flüssigkristallinen Eigenschaften untersucht wurden^[84], zeigten im TFT noch geringere Mobilitäten^[85,86].

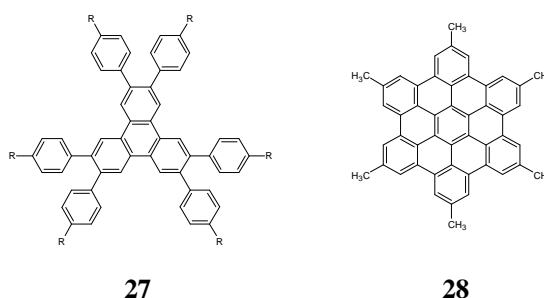
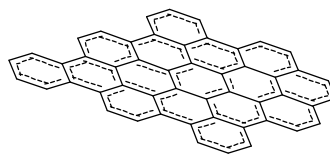


Abbildung 1.5.13: Zweidimensionale Acene mit niedrigen Ladungsträgermobilitäten^[85,86].

Eine Sonderstellung nimmt das in Abbildung 1.5.14 schematisierte Graphen (**29**) ein.



29

Abbildung 1.5.14: Molekülschema einer Monolage Graphen (29).

Genau wie C_{60} -Fulleren (31), Abb. 1.5.16, ist Graphen (29) ein Kohlenstoff-Allotrop und damit kein Verbindungshalbleiter. Graphen kann mechanisch durch Exfoliation von Graphit gewonnen werden^[87]. Chemisch erfolgt die Gewinnung durch Reduktion von Graphenoxid sowie durch Friedel-Crafts-Alkylierung, analog der Coronen-Darstellung, aus polyzyklischen Aromaten^[88,89]. Bei Graphen basierten Transistoren wurden bereits sehr große Ladungsträgermobilitäten publiziert. Werte von $>25000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ sind dabei keine Seltenheit^[90]. Bei der Gasphasenabscheidung von Graphen stehen die hohen Substrattemperaturen ($>700^\circ\text{C}$) im Kontrast zu den Herstellungsanforderungen der „Low Cost“-Elektronik^[91].

Abschnitt 1.3.2 verdeutlichte die Anforderungen von Transistoren für die Bewältigung komplexer Logiken. Dies bezog sich maßgeblich auf unipolar funktionierende Transistoren, d.h. Transistoren bei denen es nur zum Transport einer Ladungsträgersorte kommt. Man kann aber die Informationsdichte in komplexen Schaltanordnungen bei äquivalenter Leistungsaufnahme vergrößern, indem man komplementär agierende Transistoren verwendet. Das kann dadurch realisiert werden, dass Transistoren sowohl positive wie auch negative elektrische Signale regeln können. Diese ambipolare Regelung wird z. B. dadurch erreicht, dass auf einem Substrat räumlich separierte p- und n-leitende Transistoren aufgebracht werden. Alternativ kann ein Doppelschichttransistor hergestellt werden, indem sowohl ein p- als auch ein n-Leiter übereinander aufgetragen sind^[92]. Die Konstruktion einer ambipolaren Schaltung gelingt auch, wenn man Source und Drain Elektrode aus unterschiedlichen Materialien gestaltet und so nur die Injektion jeweils einer Ladungsträgersorte bevorzugt ist^[93]. Wie in Abschnitt 1.2 erläutert, kommen bei einem organischen Halbleiter sowohl Loch- als auch Elektronenleitung in ein und demselben Bauteil, mehr oder weniger stark ausgeprägt, vor. Beispielsweise konnten bei Pentacen im TFT Lochmobilitäten von $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ermittelt werden. Bei angepassten Elektrodenmaterialien zeigte das Material jedoch nur eine Elektronenmobilität von $0.19 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[94]. Oligoacene besitzen aufgrund ihres ausgedehnten π -Systems ein energetisch hoch liegendes HOMO und verfügen daher über sehr gute Lochtransporteigenschaften^[95,96,97]. Vor dem Hintergrund der geringen Zahl an leistungsfähigen n-Leitern stellt sich die Frage, inwiefern diese Molekülklasse zu modifizieren ist, um die n-leitenden Eigenschaften hervorzuheben. Im folgenden Abschnitt werden organische Halbleiter vorgestellt, die hinsichtlich ihrer elektronenleitenden Eigenschaften modifiziert wurden.

1.5.2. n-Leiter

Der ideale n-Leiter besitzt ein LUMO, welches energetisch zu der Austrittsarbeit der Source und Gate Elektrode passt, damit keine Widerstände an den Kontakten zu den Elektroden auftreten. Bei den zuvor vorgestellten p-Leitern harmonisieren die Lochtransportkanäle energetisch mit den Austrittsarbeiten der Elektrodenmaterialien, wie Gold und Platin. In dieser Kombination treten bei der Injektion von Elektronen Widerstände auf, so dass man Elektrodenmaterialien mit niedrigeren Austrittsarbeiten, wie Aluminium, Calcium oder Magnesium, einsetzt. Diese Metalle haben aufgrund ihrer unedlen Eigenschaften den großen Nachteil, dass sie gegenüber Korrosion empfindlich sind und darüber hinaus mit den eingesetzten Halbleitern Charge-Transfer-Komplexe bilden können. Um die Lage der LUMO-Energien bekannter p-Leiter an beständige Elektrodenmaterialien zu adaptieren, modifiziert man sie mit Elektronen ziehenden Gruppen, wie Halogene, Carbonyl- und Cyano-Gruppen^[98]. Beispielsweise senkt sich das Reduktionspotential von Pentacen durch Perfluorierung um fast 800 mV und nähert sich dem Wert von C₆₀ (31)^[99]. So führt die Absenkung der LUMO Energie zu einer Steigerung der Elektronenaffinität des Halbleiters und zu einer Verringerung seiner Oxophilie^[23]. N-Leiter, die eine Elektronenaffinität größer 4 eV besitzen, gelten als stabil gegenüber Umwelteinflüssen^[100]. Abbildung 1.5.15 vergleicht die berechneten Elektronenaffinitäten (EAv) und Ionisierungspotentiale (IPv) von Pentacen (3) und Perfluoropentacen (32)^[101].

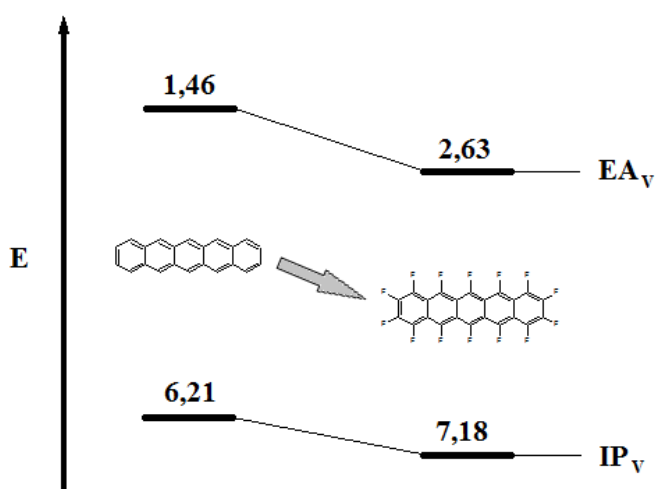


Abbildung 1.5.15: Elektronenaffinitäten (EAv) und Ionisierungspotentiale (IPv) von Pentacen (3) und Perfluoropentacen (32).

Daraus resultiert eine Absenkung der Molekülorbitalenergien durch Fluorierung von Pentacen^[102,103]. Abbildung 1.5.16 zeigt eine Auswahl organischer Halbleiter mit guten elektrischen Eigenschaften für den Elektronentransport.

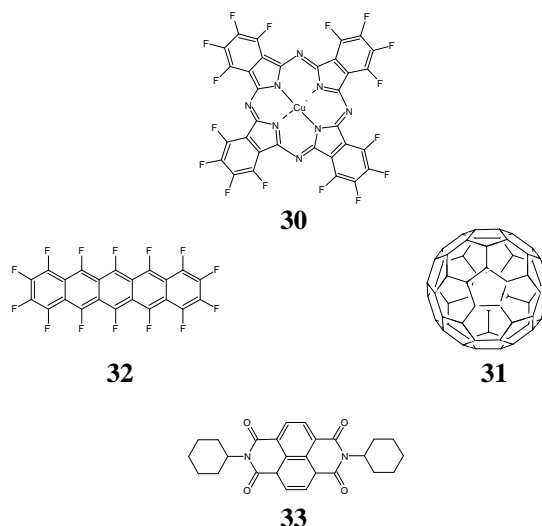


Abbildung 1.5.16: Auswahl an n-Leitern mit guten Elektronentransporteigenschaften.

Die hier gezeigten Verbindungen **30** und **32** sind fluorierte Spezies zweier Verbindungen aus Abbildung 1.5.1. Fluor ist dabei als starker Akzeptor der am häufigsten verwendete Substituent. Zusätzlich ist das Fluoratom relativ klein, so dass die Morphologie des Materials wenig beeinflusst wird^[104,105]. Das C₆₀-Fulleren (**31**) sowie das Cyclohexyl-substituierte Naphthalendiimid (**33**) gehören derzeit zu den n-Leitern mit der höchsten Elektronenmobilität^[106,107].

Perfluorkupferphthalocyanin (**30**) lässt sich analog zu den p-leitenden Phthalocyaninen, nach Abbildung 1.5.2, durch thermische Umsetzung von Tetrafluorphthalsäuredinitril mit Kupfer(II)chlorid in Anwesenheit von Harnstoff gewinnen. Im TFT konnten Elektronenmobilitäten von 0.03 cm²/Vs gemessen werden. Neben den mäßigen Ladungsträgermobilitäten gibt es einen weiteren Nachteil. Die Fluoratome blockieren die Substitutionsplätze für das Einführen von löslichkeitsvermittelnden Seitenketten^[108].

Das Buckminster-Fulleren C₆₀ (**31**) wurde erst 1985 durch KROTO et al. isoliert. In einer Kohlenbogenlampe bildet es sich beim thermischen Verdampfen von Graphit bei niedrigen Drücken als Nebenprodukt. Durch Extraktion mit Toluol wird es von dem anfallenden Hauptprodukt, Ruß, separiert. C₆₀ ist in der Lage, bis zu sechs Elektronen im LUMO aufzunehmen und wird deshalb als Elektronenakzeptor verwendet^[109]. Die bisher gemessene Elektronenbeweglichkeit von 6 cm²/Vs ist um vier Größenordnungen höher als die ermittelte Lochbeweglichkeit^[106, 110]. Unter den organischen Halbleitern nimmt es als Elementmolekül, wie Graphen (**29**), eine Sonderstellung ein. N,N'-Bis-cyclohexylnaphthalendiimid (**33**) lässt sich sehr einfach nach Abbildung 1.5.17 durch Umsetzung von Naphthalendianhydrid (**34**) mit Cyclohexylamin (**35**) gewinnen^[111].

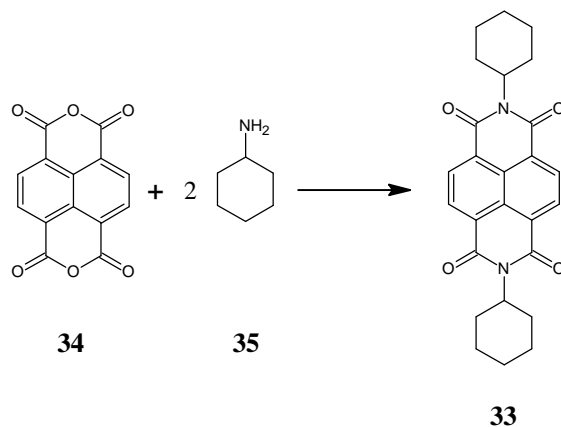


Abbildung 1.5.17: Synthese von N,N'-Bis-cyclohexylnaphthalendiimid (**33**).

Naphthalendianhydrid (**34**) war eines der ersten Erfolge bei den n-leitenden organischen Materialien^[112]. Schon 1996 konnten Elektronenleitfähigkeiten von $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ im TFT gemessen werden^[108]. Nach einer Schotten-Baumann-artigen Reaktion können leicht löslichkeitsvermittelnde Reste in Form von Amiden eingeführt werden. Die bislang höchste Elektronenmobilität von $6.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ wurde mit Cyclohexyl-Gruppen (**33**) erreicht. Unter Argon-Atmosphäre konnten sogar Mobilitäten von $7.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erzielt werden. Diese hohen Mobilitäten lassen sich unter anderem durch die in zwei Dimensionen ausgeprägte π - π -Wechselwirkung, Typ C in Abb. 1.2.1, erklären^[107].

Problematisch bei dieser Verbindungsklasse wirkt sich ihre große Empfindlichkeit gegenüber Photooxidation aus^[114]. Der Versuch, das Molekül mit fluorierten Phenylethyl-Gruppen gegenüber Umwelteinflüssen zu stabilisieren, verschlechterte die elektronischen Eigenschaften maßgeblich, so dass im TFT niedrige bis keine Mobilitäten gemessen werden konnten^[115]. Perfluoropentacen (**32**) lässt sich, nach Abb. 1.5.18, wie folgt synthetisieren.

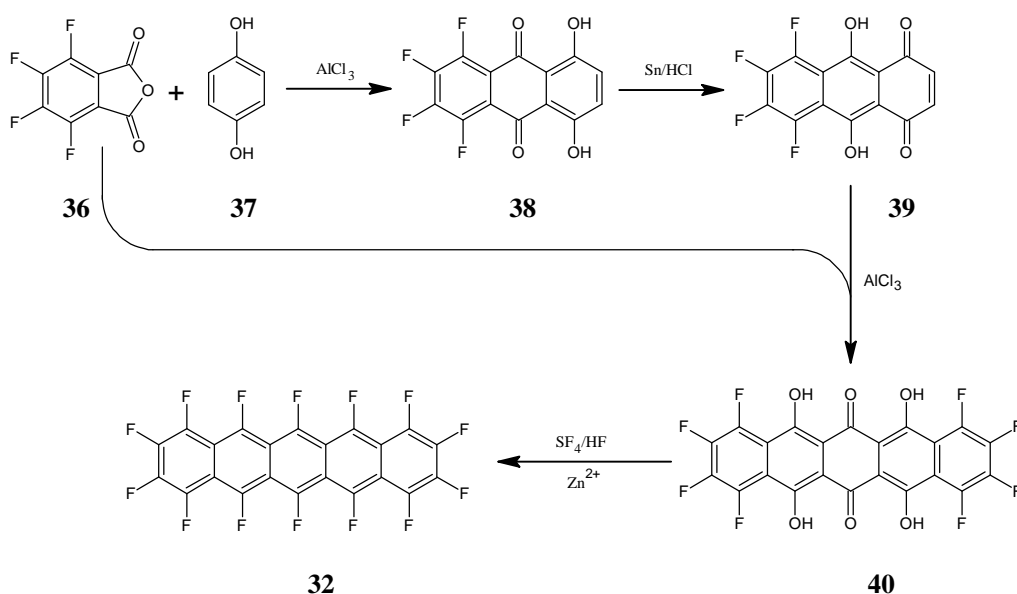


Abbildung 1.5.18: Darstellung von Perfluoropentacen (**32**)^[104,116].

Ausgehend von Tetrafluorophthalsäureanhydrid (**36**) kann Perfluorpentacen (**32**) über eine Kaskade von Friedel-Crafts-Acylierungen und Reduktionen, sowie einer finalen Fluorierung, in insgesamt 4 Stufen dargestellt werden. Doppelschicht Transistoren auf Basis von Pentacen und Perfluorpentacen ließen sich ambipolar regeln. Dabei wurden im p-Kanal Mobilitäten von $0.52 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nachgewiesen und im n-Kanal von $0.022 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[101]. In einem unipolar aufgebauten Transistor wurde sogar die zehnfache Elektronenmobilität, $0.22 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, erreicht^[117].

Somit kann für die Gruppe der niedermolekularen Verbindungen folgende Systematik zusammengefasst werden: Bei annelierten Acenen führt eine Vergrößerung des π -konjugierten Bereichs zu einer Steigerung der lochleitenden Eigenschaften, wie auch ihrer Oxophilie. Laterale Segmentierung steigert die Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen, unter Erhalt der elektronisch relevanten Eigenschaften. Durch löslichkeitsvermittelnde Gruppen kann man die Solubilität einer Verbindung modifizieren. Elektronenakzeptoren stabilisieren eine Verbindung durch Absenkung des HOMOs und heben gleichzeitig die elektronenleitenden Eigenschaften eines guten Lochleiters hervor. Die in den sich anschließenden Kapiteln vorgestellten Überlegungen basieren auf dieser Systematik.

Aufgabenstellung

Transistoren gehören seit über 50 Jahren zu den wichtigsten Bauelementen der Elektrotechnik. Dabei spielen Dünnschichttransistoren für die Eroberung des kontinuierlich wachsenden „low cost“-Marktes eine bedeutende Rolle^[4]. Hierbei können nass-prozessierbare Materialien die Kosten der Bauteilfertigung, durch entsprechende Drucktechniken, reduzieren. Seit den ersten Pionierarbeiten in den 1980ern, haben sich organische Halbleiter, neben den klassisch anorganischen Systemen, etabliert^[3]. Wie in dem vorangegangenen Kapitel aufgezeigt, steht bereits heute eine Vielzahl von organischen Verbindungen für den Einsatz in TFTs zur Verfügung. In diesem Zusammenhang zeichnen sich Oligoacene durch gute elektrische Eigenschaften aus^[79,80]. Nachteilig ist jedoch, dass diese Verbindungen in der Regel unzureichende Lösungseigenschaften besitzen und deshalb aus Kostengründen, mit konventioneller Drucktechnik, nur eingeschränkt verarbeitbar sind. Im Vergleich zu anderen Oligoacenen sind Ditetracene in Bezug auf ihr Löslichkeitsverhalten bis heute wenig erforscht. Aufgrund der Molekülkonstitution bieten sie aber vielfältige Substitutionsmöglichkeiten, mit Auswirkung auf die physikalischen Eigenschaften.

Daher ist ein Ziel dieser Arbeit, ein Halbleitersystem auf Basis von Ditetracen zu entwickeln, welches hinsichtlich Nass-Prozessierung über optimierte Eigenschaften verfügt. Zur Verbesserung seiner Lösungseigenschaften soll Ditetracen dementsprechend synthetisch modifiziert werden. Dies soll in Form von löslichkeitsvermittelnden Substituenten oder durch komplexere und sterisch anspruchsvollere Geometrien, beispielsweise Oligotetracene, erreicht werden. Da der Lochtransport beim Großteil der organischen Halbleiter dominiert, ruht der zweite Fokus dieser Arbeit auf dem Ladungstransport während des Transistorbetriebes. Hierfür sollen Ditetracen-Derivate, in Hinblick auf verbesserte Elektronenleitfähigkeit für Bauteile mit ambipolarer Schaltcharakteristik, entwickelt werden. Weiterhin soll geprüft werden, ob die Strategien zur Steigerung der Elektronen-leitenden Eigenschaften auch auf lösliche Ditetracen-Systeme übertragbar sind. Die Bearbeitung der bisher genannten Ziele erfordert die Synthese einer großen Anzahl von Verbindungen über jeweils mehrere Synthesestufen. Auch vor dem Hintergrund einer industriellen Anwendung soll die Herstellung der Verbindungen möglichst einfach sein und für die Synthese-Routen eine unkomplizierte Diversifizierung der Derivate zulassen.

In den folgenden Kapiteln wird zunächst Ditetracen genauer vorgestellt und der Ausgangspunkt der Arbeit definiert. Anschließend werden Lösungsansätze bezüglich Solubilität und optimierter Elektronenleitfähigkeit ausgearbeitet und daraus entsprechende Zielverbindungen abgeleitet. Auf Basis einer retrosynthetischen Molekülbegutachtung wird die Darstellung dieser Verbindungen nach der jeweiligen Synthesesequenz dokumentiert. Final wird aus den zuvor gewonnenen Erkenntnissen ein löslicher Elektronenleiter auf Basis von Ditetracen abgeleitet und synthetisiert. Zur Ermittlung der Bauteileigenschaften werden die Verbindungen, entsprechend der physikalischen Gegebenheiten, prozessiert und die Transistoren während des Betriebes untersucht.

2. Ditetracen

Ditetracen (**DT**) wurde von REHAHN et al. mit dem Ziel entwickelt, eine Substanz herzustellen, die den sehr guten elektrischen Eigenschaften des Pentacens (**3**) ebenbürtig ist. Gleichzeitig sollte sie aber leichter zugänglich und leichter zu reinigen sein sowie eine Prozessierung analog der von höheren Acenen erlauben^[118].

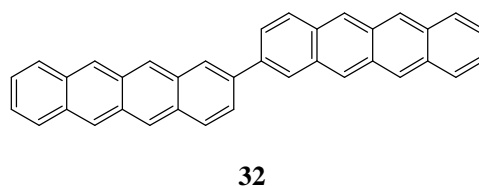


Abbildung 2.1: Strukturformel von Ditetracen (**DT**).

Zum Zeitpunkt seiner Publizierung im Jahr 2005, war Ditetracen (**DT**) einer der leistungsfähigsten organischen p-Leiter für die Anwendung in Dünnschichttransistoren. Im Vergleich zu Pentacen, stellt **DT** einen guten Kompromiss aus Stabilität und Ladungsträgermobilität dar^[119].

2.1. Darstellung von Ditetracen nach M. Roth^[119]

Gemäß Abbildung 2.1.1 lässt sich Ditetracen (**DT**) nach M. Roth^[119] über sechs Stufen, mit einer Gesamtausbeute von 13.5%, darstellen.

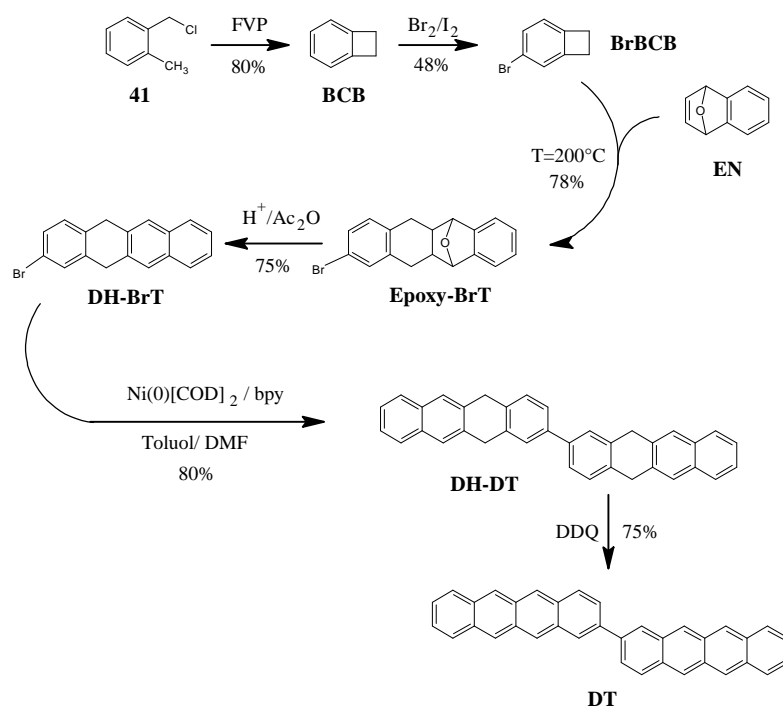


Abbildung 2.1.1: Synthese von Ditetracen (**DT**) nach M. Roth^[119].

Ausgehend von α -Chlormethylxylol (**41**) erhält man Benzocyclobuten (**BCB**) durch Chlorwasserstoff-Eliminierung in einer Flash-Vakuum-Pyrolyse-Apparatur bei 795°C . Der zweite Schritt entspricht einer elektrophilen Substitution, unter Erhalt von Brombenzocyclobuten (**BrBCB**). Im Anschluss wird **BrBCB** in einem Stahlreaktor mit dem Dienophil 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphtalin (**EN**), nach dem Mechanismus einer Diels-Alder-Zykloaddition, zu Spezies **Epoxy-BrT** umgesetzt. Nach einer sauren Dehydratisierung zu **DH-BrT**, erfolgt die nickelkatalysierte Dimerisierung nach YAMAMOTO^[120]. Final wird Verbindung **DH-DT** mittels 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon zu Ditetracen (**DT**) dehydriert.

2.2. Aufreinigung von Ditetracen

Für die Herstellung von Transistoren ist die Reinheit der eingesetzten Materialien von großer Bedeutung. Durch Verunreinigungen hervorgerufene Fallenzustände können den Ladungstransport negativ beeinflussen^[121]. Der Prozess der Aufreinigung sowie die erzielbare Reinheit von organischen Halbleitern spielen daher eine entscheidende Rolle.

Ditetracen kann effektiv mittels Gradientensublimation aufgereinigt werden. Hierbei wird das aus der Synthese erhaltene und vorgereinigte Material auf einen elektrisch heizbaren Träger gegeben und in das eine Ende eines Glasrohres eingebracht. Am anderen Ende des Rohres wird ein Vakuum angelegt. Durch konstantes Zuführen einer geringen Menge Inertgas auf der Proben Seite justiert man einen Gasstrom bei einem Druck von etwa 10^{-2} mbar ein. Zusätzlich

wird von außen entlang des Rohres ein Temperaturgradient angelegt, welcher auf der Probenseite sein Maximum hat. Wird nun der Träger aufgeheizt, verdampft das sich darauf befindliche Material. Es wird durch den Gasstrom in Richtung Pumpe transportiert und scheidet sich entsprechend der Sublimationstemperaturen wieder ab. Anschließend wird das Glasrohr entnommen, entsprechend der Fraktionen zerschnitten, und der Halbleiter vom Glas separiert. Führt man das Verfahren mehrmals hintereinander durch, kann eine sehr hohe Reinheit erzielt werden. Abbildung 2.2.1 schematisiert den Aufbau der Apparatur, Abbildung 2.2.2 zeigt das komplette Glasrohr nach einmaliger Sublimation von Ditetracen.

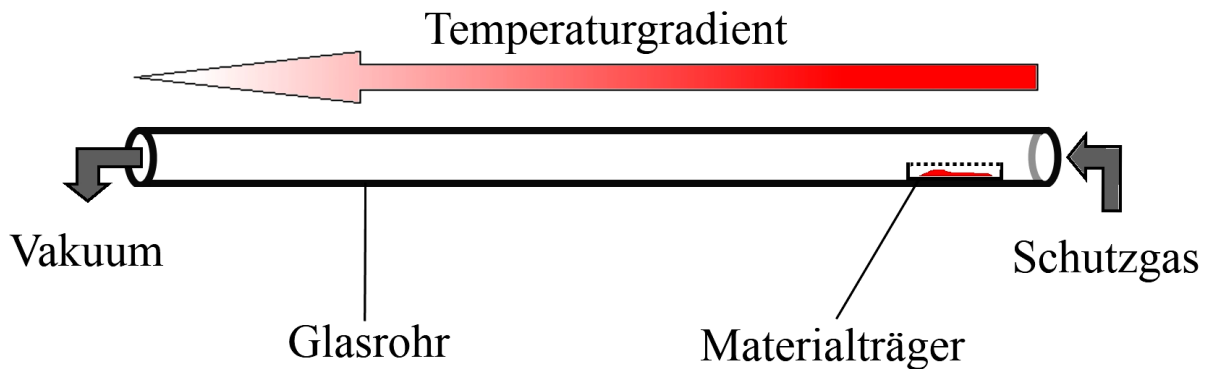


Abbildung 2.2.1 Schematischer Aufbau einer Apparatur zur Gradientensublimation.

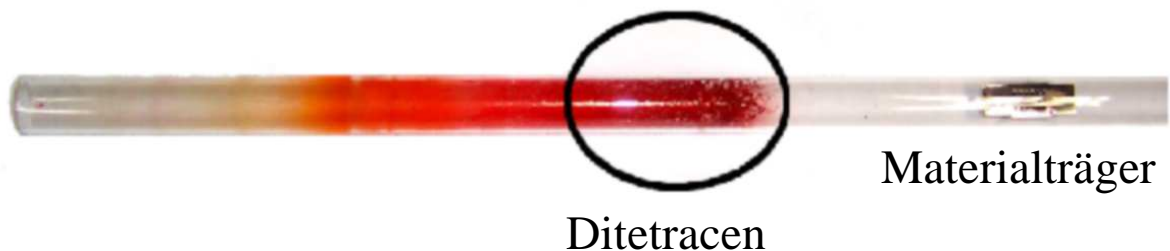


Abbildung 2.2.2 Ditetracen nach Abscheidung im Glasrohr durch Gradientensublimation.

Die Trennleistung hängt dabei nicht nur von den Rohrdimensionen ab, sondern auch von der Sublimationsrate und dem Gasstrom. Der Gasstrom wird so eingestellt, dass das sublimierte Material zwar entlang der Zonen transportiert wird, aber auch so gering ist, dass die Kontaktzeit zwischen Glaswand und sublimierter Spezies lang genug ist. So findet ein selektives Abscheiden aus der Gasphase entsprechend der Sublimationstemperaturen statt. Um die Sublimationsrate konstant und gering zu halten, dauert das Reinigungsverfahren mehrere Tage. Gradientensublimation eignet sich besonders für Gemische mit großem Produktanteil und Verbindungen, deren Sublimationstemperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur liegen. M. Roth^[119] konnte die Gradientensublimation von Ditetracen in einer Ausbeute von 75 %, bei einem Druck von 10^{-1} mbar und einer Temperatur von 390°C durchführen.

2.3. Einsatz von Ditetracen im FET

Aus dem von M. Roth^[119] synthetisierten Ditetracen (DT) wurden in der Arbeitsgruppe von H. von Seggern im Fachbereich Materialwissenschaft der TU-Darmstadt Transistoren produziert. Hierfür wurde eine Bottom-Gate-Top-Contact-Geometrie, siehe Abbildung 2.3.1a, gewählt.

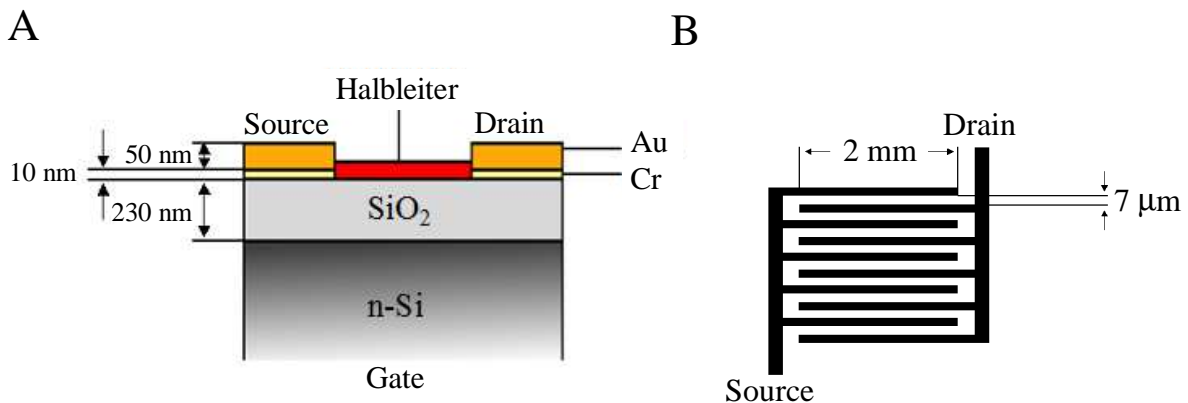


Abbildung 2.3.1: A) Querschnittschematische Darstellung eines Ditetracen-Transistors mit Bottom-Gate-Top-Contact-Aufbau.

B) Gleicher Transistor im Ausschnitt von oben betrachtet^[119].

Im Gegensatz zu Top-Gate-Transistoren zeigen Transistoren mit Bottom-Gate-Architektur höhere Ladungsträgermobilitäten, da der Isolator bei Top-Gate-Transistoren auf den Halbleiter aufgebracht wird. Dies führt zu einer höheren Oberflächenrauheit an der Halbleiter/Isolator-Grenzfläche, an der der Ladungstransport stattfindet. Bottom-Gate-Bauteile, deren Isolator-Schicht durch trockene Oxidation eines ebenen Wafers hergestellt wird, besitzen hier Vorteile und sind somit, wenn hohe Ladungsträgermobilitäten erzielt werden sollen, Top-Gate-Bauteilen vorzuziehen^[122]. Als Gate-Elektrode kam ein n-dotierter 3“ Silizium-Wafer zum Einsatz, auf dem eine 230 nm starke Schicht SiO₂ als Isolator thermisch aufgewachsen wurde. Für die Generierung der Source- und Drain-Elektroden wurde eine 50 nm starke Goldschicht vorbereitet, welche zwecks optimierter Adhäsion auf einer 10 nm starken Chromschicht ruht. Die Strukturierung von Source und Drain wurde im Anschluss erzeugt und damit Kanallänge und Kanalbreite eingestellt. Die so hergestellten „Rohlinge“ wurden mit Aceton bzw. Ethanol vorgereinigt und für 5 min in einem 70/30-Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid-Lösung (30%) geätzt, um die Ladungsträgerinjektion zu verbessern^[123]. Auf der so hergestellten Kammstruktur aus 50 Fingern je Elektrode, siehe Schema in Abbildung 2.3.1b, wurde DT mit einer Schichtdicke von 20 nm bis 200 nm aufgebracht^[119]. Wie aus Kapitel 1 hervorgeht, hängt die Ladungsträgerbeweglichkeit von der Homogenität des Halbleiters und der Beschaffenheit der Grenzflächen zu Source und Drain sowie zum Isolator ab. Daher beschreibt M. Roth^[119] in seiner Arbeit die Variation der Halbleiter-Aufdampfrate (10-100 nm/s) und der Substrattemperatur, um deren Einfluss auf die Korngrößen des Halbleiters und damit die Homogenität der Schicht zu untersuchen. Er bezieht sich dabei auf Arbeiten von GRUNDLACH et al.^[124], bei denen am Beispiel von Pentacen (3) die Gesamtkristallinität durch Variation der

Substrattemperatur gesteigert werden konnte. Weiterhin wurde der Substratrohling vor der Verarbeitung des Halbleiters mit verschiedenen Reagenzien, wie Octadecyldimethylchlorsilan (OMS), Phenyldimethylchlorsilan (PMS) sowie Phenylpropyldimethylchlorsilan (PPMS) behandelt und deren Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Bauteils beobachtet. Am Beispiel von Pentacen (**3**) berichtet GRUNDLACH et al.^[124] ebenfalls über eine Modifizierung der Isolatorgrenzflächen-Polarität mit Reagenzien zur Steigerung der Hydrophobie und deren Auswirkung auf das Schichtwachstum des organischen Halbleiters.

Durch die Hydrophobierung der Isolator-Grenzfläche mit OMS konnte die Ladungsträgermobilität auf $0.28 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, gegenüber $0.08 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beim unbehandelten Isolator, gesteigert werden. Eine Erhöhung der Substrattemperatur auf 140°C vergrößerte die Leitfähigkeit weiter auf $0.54 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, bei einer Schwellspannung $V_{\text{th}} = -1.5\text{V}$. Die Ausgangs- und Transferkennlinien des optimierten Transistors sind in Abbildung 3.3.2 dargestellt und wurden der Arbeit von M. Roth^[119] entnommen.

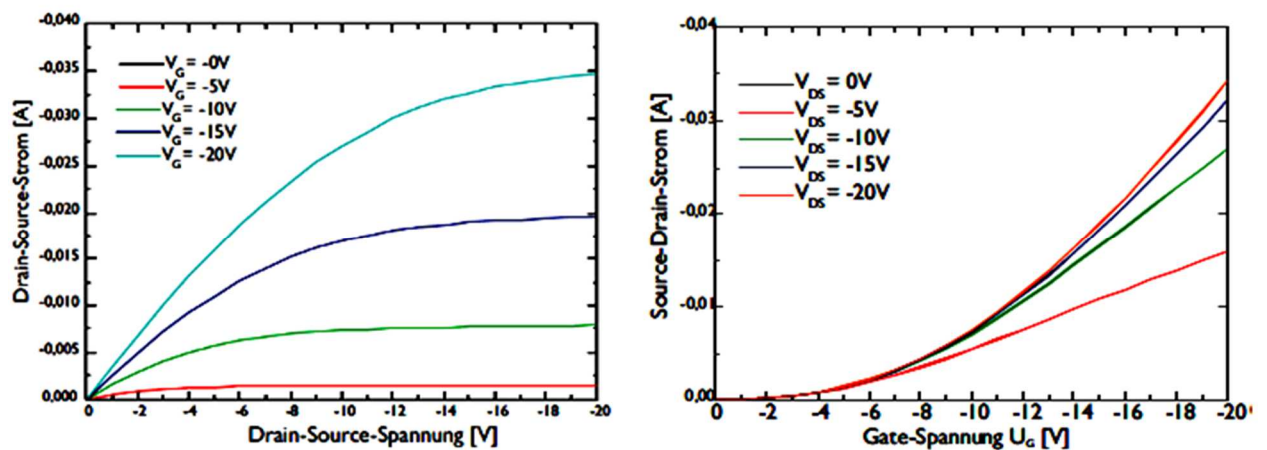


Abbildung 2.3.2: Ausgangskennlinien (links) und Transferkennlinien (rechts) eines Ditetracen-Transistors bei einer Substrattemperatur von $T = 140^\circ\text{C}$, einer Halbleiteraufdampftrate von 10 nm/s und einem mit OMS behandelten Isolator. Die Lochmobilität von $0.54 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ wurde bei $V_{\text{DS}} = -20 \text{ V}$ mit $W = 2 \text{ cm}$, $L = 7 \text{ }\mu\text{m}$ und $V_{\text{th}} = -1.5\text{V}$ ermittelt^[119]. $V = U$.

Um einen geeigneten Einstieg in die Thematik zu finden und die in dieser Arbeit gesteckten Ziele zu erarbeiten, wird daher zunächst an die Ergebnisse von M. Roth^[119] angeknüpft. Aus diesem Grund werden im folgenden Kapitel zunächst einige Voruntersuchungen vorgestellt, welche auf den Ergebnissen von M. Roth^[119] aufbauen.

3. Voruntersuchungen

In diesem Kapitel sollen kurz die Experimente beschrieben werden, welche den Einstieg in die Thematik ermöglichen und erste Ergebnisse im Kontext der Aufgabenstellung liefern. Wie bereits in Kapitel 2 angedeutet, basieren die Überlegungen der vorliegenden Arbeit auf den von M. Roth^[119] durchgeführten Untersuchungen zum Ditetracen. Motiviert wurden seine Arbeiten durch die Tatsache, dass Tetracen im Vergleich zu Pentacen eine um drei Größenordnungen niedrigere Ladungsträgerbeweglichkeit aufweist. Dies wird zum Teil der verminderten Kristallinität von Tetracen gegenüber Pentacen zugeschrieben^[125]. Es wurde vermutet, dass die Ursache hierfür auf das ebenfalls kleinere Aspekt-Verhältnis des Moleküls zurückzuführen ist^[119]. Ditetracen wurde daher vor dem Hintergrund synthetisiert, das Aspekt-Verhältnis von Tetracen zu erhöhen und damit erfolgreich die Richtigkeit seiner These zu beweisen. Im Zuge seiner Arbeiten synthetisierte M. Roth^[119] neben Ditetracen eine Reihe weiterer Aryl-verbrückter Ditetracene mit großem Aspekt-Verhältnis. Die Verbindungen 1,4-Ditetracen-2-ylbenzol (**DTB-1,4**) und 1,4-Ditetracen-2-yl-2,5-dihexylbenzol (**DHexDTB-1,4**) sind in Abbildung 3.1 schematisiert^[119].

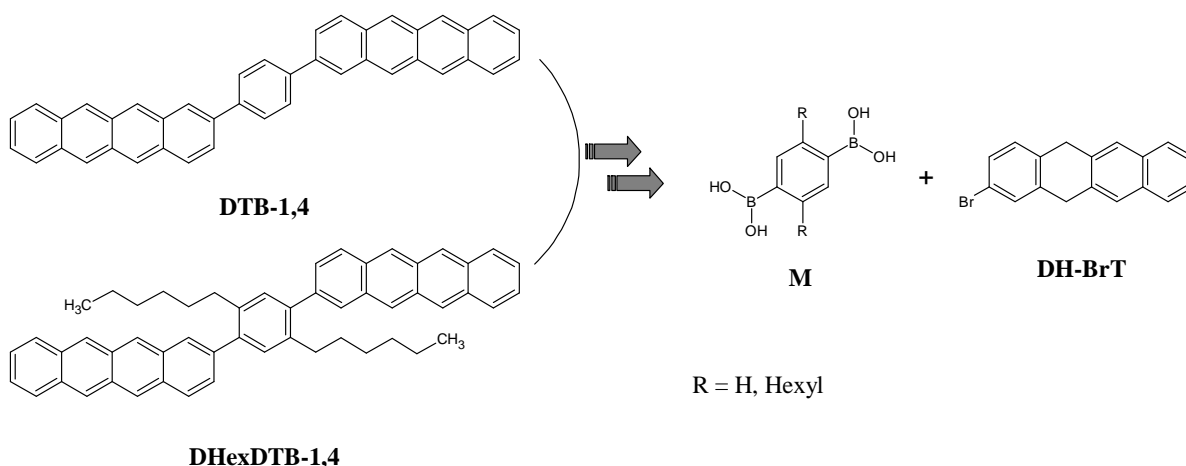


Abbildung 3.1: Strukturen zweier Aryl-verbrückter Ditetracene mit größerem Aspekt-Verhältnis nach M. Roth^[119].

Die Dihydro-Stufen beider Verbindungen lassen sich via übergangsmetallkatalysierter Kreuzkupplung nach Suzuki^[126] aus Bromdihydrotetracen (**DH-BrT**) und dem entsprechenden zweifach Boronsäure-funktionalisierten Zentralbaustein **M** gewinnen. **DTB-1,4** erreichte im Transistor eine Ladungsträgermobilität von 0.23 cm²/Vs^[119] und übertrifft mit diesem Wert das Tetracen deutlich. Bei der Verbindung **DHexDTB-1,4** beschreibt M. Roth^[119] eine gesteigerte Löslichkeit gegenüber **DTB-1,4**. Es wird jedoch vermerkt, dass der Einfluss der lateral positionierten Hexyl-Substituenten auf die Solubilität für NMR-Untersuchungen unzureichend ist. In Lösung neigt **DHexDTB-1,4** sehr stark zur Photooxidation. Die sich dabei bildenden chinoiden Produkte konnten mittels MALDI-TOF- und EI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden^[119]. Ob **DHexDTB-1,4** für den Bau eines Transistors prozessiert werden konnte, wird allerdings nicht erwähnt.

Aus den Erkenntnissen von M. Roth^[119] ergaben sich bezüglich des Aspektverhältnisses und der Solubilitätssteigerung durch lateral positionierte Seitenketten zwei weiterführende Fragestellungen. Da die sehr schlecht löslichen Ditetracen-Derivate aus der Gasphase verarbeitet werden ist interessant, in wie weit sich das Aspekt-Verhältnis in Hinblick auf die Sublimationstemperatur steigern lässt. Der Einfluss des Aspektverhältnisses auf die Solubilität kann an dieser Stelle zusätzlich untersucht werden. Weiterhin ist die Frage offen, ob sich durch das Einbringen lateraler Seitenketten ein lösliches Halbleitersystem entwickeln lässt.

3.1. Aufbauende Studien zum Aspekt-Verhältnis

Wie bereits erwähnt wurde, führte die Erweiterung des Ditetracen-Gerüsts durch eine zentral gelegene Phenylgruppe (**DTB-1,4**) zu einem dampfbaren System mit guten elektrischen Eigenschaften^[119]. Abbildung 3.1.1 zeigt eine Reihe Derivate mit vergrößertem Aspekt-Verhältnis, die im Hinblick auf ihre Prozessierbarkeit untersucht wurden.

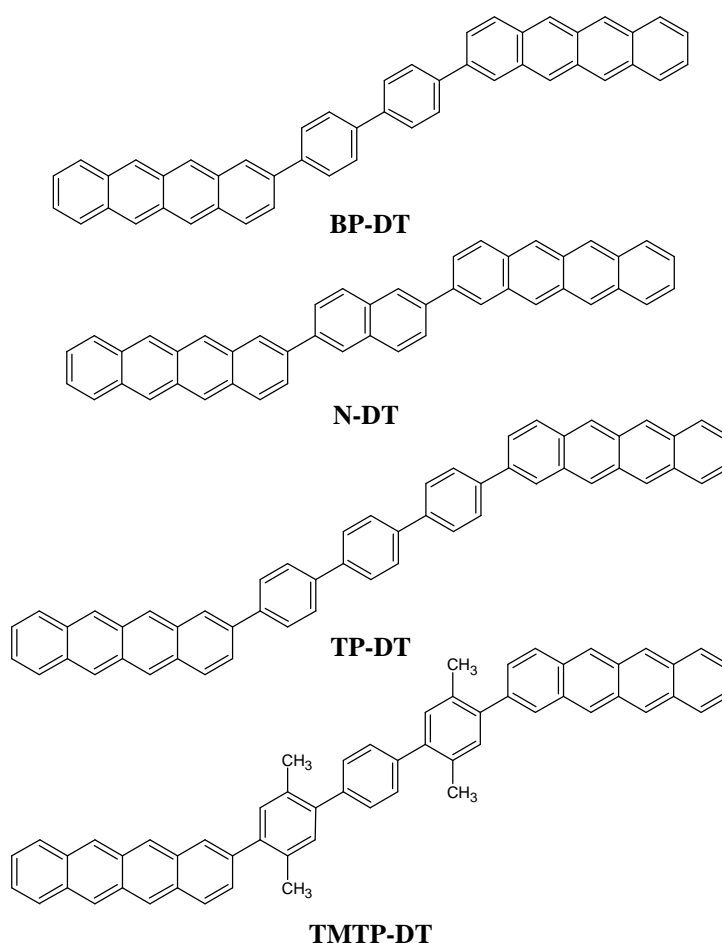
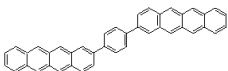
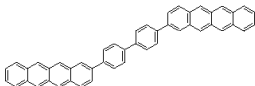
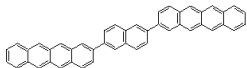
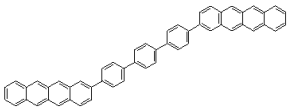
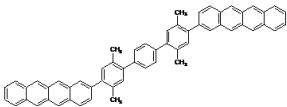


Abbildung 3.1.1: Vier Ditetracen-Derivate mit großem Aspekt-Verhältnis.

Bei den in Abbildung 3.1.1 dargestellten Verbindungen handelt es sich um Derivate des **DTB-1,4**, bei denen die Phenylgruppe durch Bisphenyl-, Naphthyl- Terphenyl- oder methylierte Terphenyl-Gruppen ersetzt wurde. Die Verbindungen lassen sich analog **DTB-1,4** via übergangsmetallkatalysierter Kreuzkupplung nach Suzuki^[126] und anschließender Dehydrierung gewinnen. Mit zunehmendem Achsverhältnis gestaltet sich die Aufreinigung und Verarbeitung der Verbindungen als schwierig. Aufgrund ihrer Masse und ihres mit dem hohen Achsverhältnis korrelierenden Kristallisationsbestrebens, sind gerade bei der Aufreinigung große Einbußen in der Ausbeute hinzunehmen. In Tabelle 3.1.2 sind die ermittelten Ausbeuten nach einmaliger Zonensublimation im Vergleich zu **DTB-1,4** aufgeführt.

Tabelle 3.1.2: Ausbeute nach einmalig durchgeführter Zonensublimation sowie die dafür erforderliche Temperatur der abgebildeten Verbindungen.

Verbindung	Struktur	T _{sub} [°C] bei 10 ⁻² mbar	Ausbeute [%]
DTB-1,4		485°C	29
BP-DT		426°C	5
N-DT		483-491°C	10
TP-DT		430°C	1.5
TMTP-DT		390°C	2

Für die Aufreinigung über die Gasphase sind bei allen Verbindungen hohe Temperaturen erforderlich. Dabei ist für steigende Molekulargewichte eine deutliche Tendenz zu niedrigen Ausbeuten erkennbar. Die das vergrößerte Aspekt-Verhältnis angestrebten Verbesserungen im Selbstorganisationsverhalten der Moleküle lassen sich demnach im Transistor nur schwer umsetzen. Aus dieser Perspektive markieren die dargestellten Verbindungen die obere Grenze der verarbeitbaren Ditetracene mit großem Achsverhältnis. Ein Ansatzpunkt wäre hier, die Löslichkeit durch zusätzliche Substituenten zu erhöhen und damit alternative Wege der Aufreinigung und Verarbeitung zugänglich zu machen. Bei der Verbindung **TMTP-DT** wurden hier erste Ansätze durch Substitution mit vier Methyl-Gruppen unternommen. Dadurch hat sich die Sublimationstemperatur unter den Bedingungen der Gradientensublimation um 40°C auf 390°C senken lassen. Der Einfluss der Methyl-Gruppen auf die Löslichkeit ist jedoch sehr gering. Es konnte lediglich festgestellt werden, dass etwas mehr Substanz während der Aufreinigung in Lösung verloren ging. Eine Rückgewinnung war nicht möglich, was sehr wahrscheinlich auf die ebenfalls von M. Roth^[119] beschriebene Photooxidation von solvatisierten höheren Acenen zurückzuführen ist. Weiterführende Experimente erscheinen daher nur dann erfolgsversprechend, wenn es gelingt, den Elektronendruck auf das Acen-Gerüst zu verringern und gleichzeitig die Solubilität durch längere Seitenketten zu steigern.

Es ist daher naheliegend, an dem von M. Roth^[119] synthetisierten 1,4-Ditetracen-2-yl-2,5-dihexylbenzol (**DHexDTB-1,4**) anzusetzen und die Alkyl-Gruppen durch Oxyalkyl-Gruppen zu ersetzen.

3.2. Laterale Oxyalkyl-Seitenketten am 1,4-Ditetracen-2-ylbenzol (DTB-1,4)

Der Ansatz von M. Roth^[119], Alkyl-Seitenketten in lateraler Position an ein Phenyl-verbrücktes Ditetracen zu knüpfen, führte zu der Verbindung 1,4-Ditetracen-2-yl-2,5-dihexylbenzol (**DHexDTB-1,4**, Abb. 3.1). Unter Beibehaltung der Solubilität soll die Empfindlichkeit gegenüber Photooxidation durch Oxyalkyl-Seitenketten herabgesetzt werden. In Anlehnung an die von M. Roth^[119] ausgeführte Syntheseroute für **DHexDTB-1,4** wurde ein Derivat mit zwei 2-Ethylhexyl-1-oxy-Seitenketten und ein Derivat mit Dodecyl-1-oxy-Seitenketten nachsynthetisiert. Die Strukturformeln der Verbindungen sind in Abbildung 3.2.1 schematisiert.

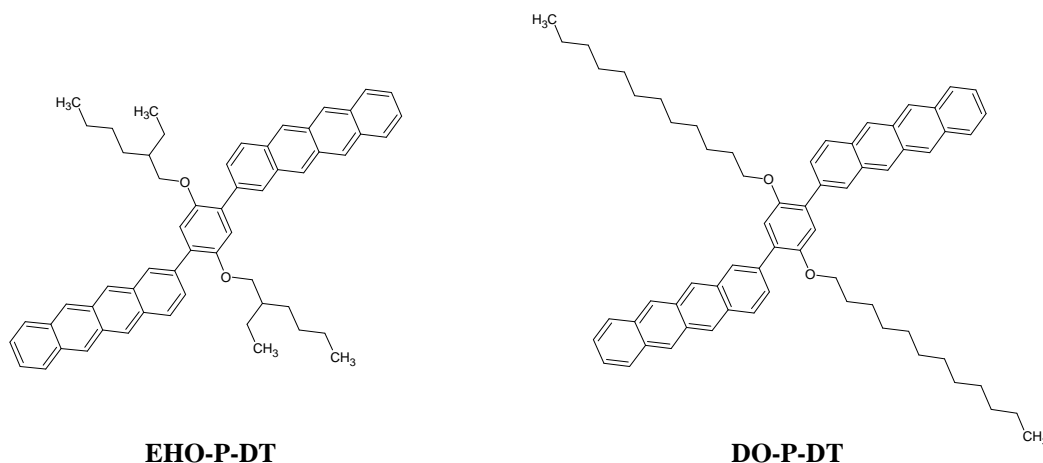


Abbildung 3.2.1 Strukturen zweier Ditetracen-Derivate mit lateral positionierten Oxyalkyl-Seitenketten.

Beide Verbindungen ließen sich über einen Synthesepfad analog zu **DHexDTB-1,4**^[119] in guten Ausbeuten synthetisieren. Die finale Dehydrierung lieferte im Falle von **EHO-P-DT** 84%, bei **DO-P-DT** sogar 91% Produkt. M. Roth^[119] gibt für die Verbindung **DHexDTB-1,4** eine Ausbeute von 74% an, welche nach Umkristallisation aus Toluol unter Schutzgasatmosphäre erhalten werden. Aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit der Alkoxy-Derivate konnten beide Verbindungen nicht aus Lösung umkristallisiert werden. Stattdessen wurden die Rohprodukte in Ethylacetat dispergiert, filtriert und gewaschen. Tendenziell ist der Einfluss der Ethylhexyl-Gruppe auf die Löslichkeit größer als die der Dodecyl-Gruppe, da beim Waschprozess im Falle von **EHO-P-DT** mehr Substanz ausgespült wurde. Gegenüber Photooxidation scheinen die Alkoxy-Derivate weniger empfindlich zu sein als **DHexDTB-1,4**, so dass geringe Substanzmengen, welche zuvor in THF gelöst waren, zurückgewonnen werden konnten. Sowohl **EHO-P-DT** als auch **DO-P-DT** konnten nicht in die Gasphase

überführt werden, ohne die Materialien zu zersetzen. Da ebenfalls die Löslichkeit beider Verbindungen für eine Nass-Prozessierung unzureichend ist, sind **EHO-P-DT** und **DO-P-DT** für den Einsatz in Transistoren ungeeignet.

Um eine für den Druckprozess ausreichende Löslichkeit in gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Aceton, Toluol oder Chloroform, herzustellen, sind daher für Ditetracen alternative Strategien anzuwenden. Daher werden im folgenden Kapitel dieser Arbeit die unterschiedlichen Möglichkeiten der Molekülmodifikation zur Steigerung der Solubilität am Ditetracen diskutiert.

4. Solubilitätssteigerung am Ditetracen

Wie aus dem Grundlagenteil dieser Arbeit hervorgeht, erreichen niedermolekulare Verbindungen aufgrund ihrer geordneten Schichten hohe Ladungsträgermobilitäten. Diese Kristallinität geht jedoch meistens mit schlechten Lösungseigenschaften einher. Für diese Problematik konnten in der Vergangenheit einige Lösungsansätze ausgearbeitet werden. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen bezieht sich vor allem auf löslichkeitsvermittelnde Gruppen, die an einen Basiskörper angeknüpft werden. Ihr Einfluss wurde in der Gruppe der Oligothiophene gründlich untersucht^[127-129]. Weiterhin wird berichtet, dass die Löslichkeit bei niedermolekularen Halbleitern mit gewinkelter Molekülachse, sowie solchen mit dreidimensionaler Konfiguration, höher ist als bei linearen Systemen^[130,131].

Diese Möglichkeiten der Solubilität-Steigerung sollen für Ditetracen (**DT**) anhand Abbildung 4.1 veranschaulicht werden.

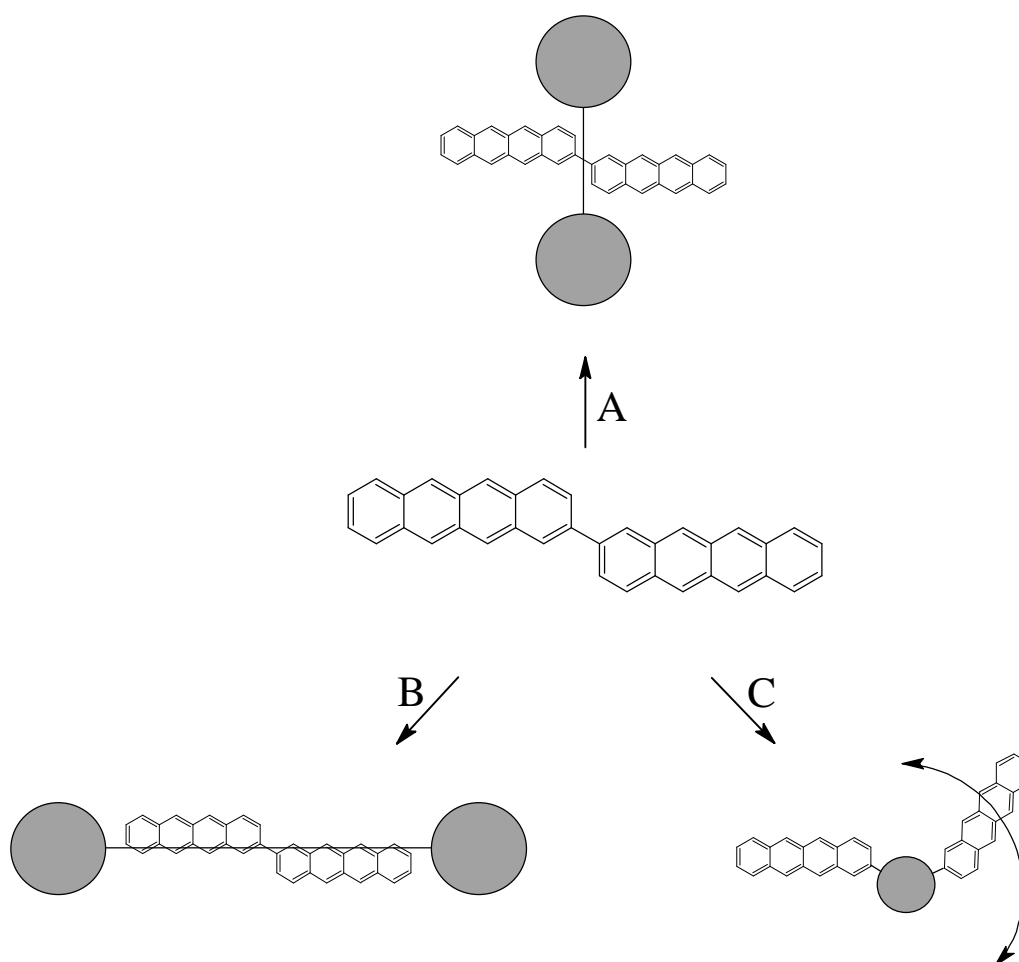


Abbildung 4.1: Strategien zur Solubilitätssteigerung am Ditetracen (**DT**).

Unterschieden wird dabei zwischen der relativen Position von löslichkeitsvermittelnden Gruppen zum Grundkörper, mit **A** für lateral und **B** für axial, sowie der Orientierung beider Tetracen-Gruppen zueinander (**C**).

4.1. Laterale Gruppen zur Solubilitätssteigerung A

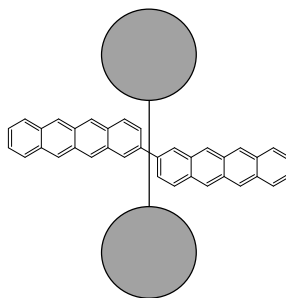


Abbildung 4.1: Laterale Gruppen zur Solubilitätssteigerung.

Bei den Oligoacenen gelten vor allem axial gelegene Gruppen, Abbildung 4.1, als besonders effektiv, um die Löslichkeit dieser Verbindungsklasse zu erhöhen^[132]. Im Fall von Ditetracen (**DT**) kann hierzu ein mit Alkyl- oder Oxyalkyl-Ketten versehener Zentralbaustein eingefügt werden. M. Roth^[119] beschreibt in seinen Arbeiten, im Zuge der Erhöhung des Aspektverhältnisses von **DT**, unter anderem auch die Synthese eines solchen Systems mit medial gelegenem Bis-hexylphenyl-Baustein. 2,5-Di(tetracen-2-yl)-1,4-dihexylbenzol zeigte gegenüber dem unsubstituierten Pendant 2,5-Di(tetracen-2-yl)benzol eine leicht gesteigerte Löslichkeit neben einer verstärkten Oxophilie^[119]. Wie im vorherigen Kapitel erläutert, kann der Elektronendruck auf das π -konjugierte System mittels Oxyalkyl-Seitenketten minimiert werden. Dennoch war der Zuwachs an Solubilität für eine Prozessierung aus Lösung unzureichend. Daraus folgt, dass der Einfluss von lateralen Gruppen allgemein zu gering auf die Lösungseigenschaften von Ditetracen (**DT**) ist und demnach von einer weiteren Verfolgung von Strategie **A** abgesehen wurde.

4.2. Axiale Gruppen zur Solubilitätssteigerung B

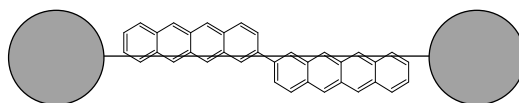


Abbildung 4.2: Axiale Gruppen zur Solubilitätssteigerung.

SUZUKI et al.^[65] veranschaulichte an einer Serie von Seitenketten-modifizierten Oligo(2,6-anthrylenen), Abbildung 1.5.12, Verbindung **26**, dass sich axial angebrachte Hexyl-Gruppen positiv auf die Lösungseigenschaften dieser Anthrylene auswirken.

Ob diese Systematik auf das System Ditetracene übertragbar ist, soll im Folgenden geklärt werden.

4.2.1. Synthesestrategien zu Darstellung axial substituierter Ditetracene

Grundsätzlich können Oligoacene über mehrere Synthesepfade erhalten werden. Das Ringsystem des Ditetracene (**DT**) lässt sich sehr effizient via Diels-Alder-Zykloaddition aufbauen^[119]. Daher basieren die folgenden Betrachtungen auf diesem Syntheseschritt. Die retrosynthetische Analyse von axial substituierten Ditetracenen führt zu den in Abbildung 4.2.1 aufgeführten Syntheserouten **A** und **B**. Um den Elektronendruck auf das π -System zu verringern, werden Oxyalkyl-Seitenketten als Substituenten verwendet.

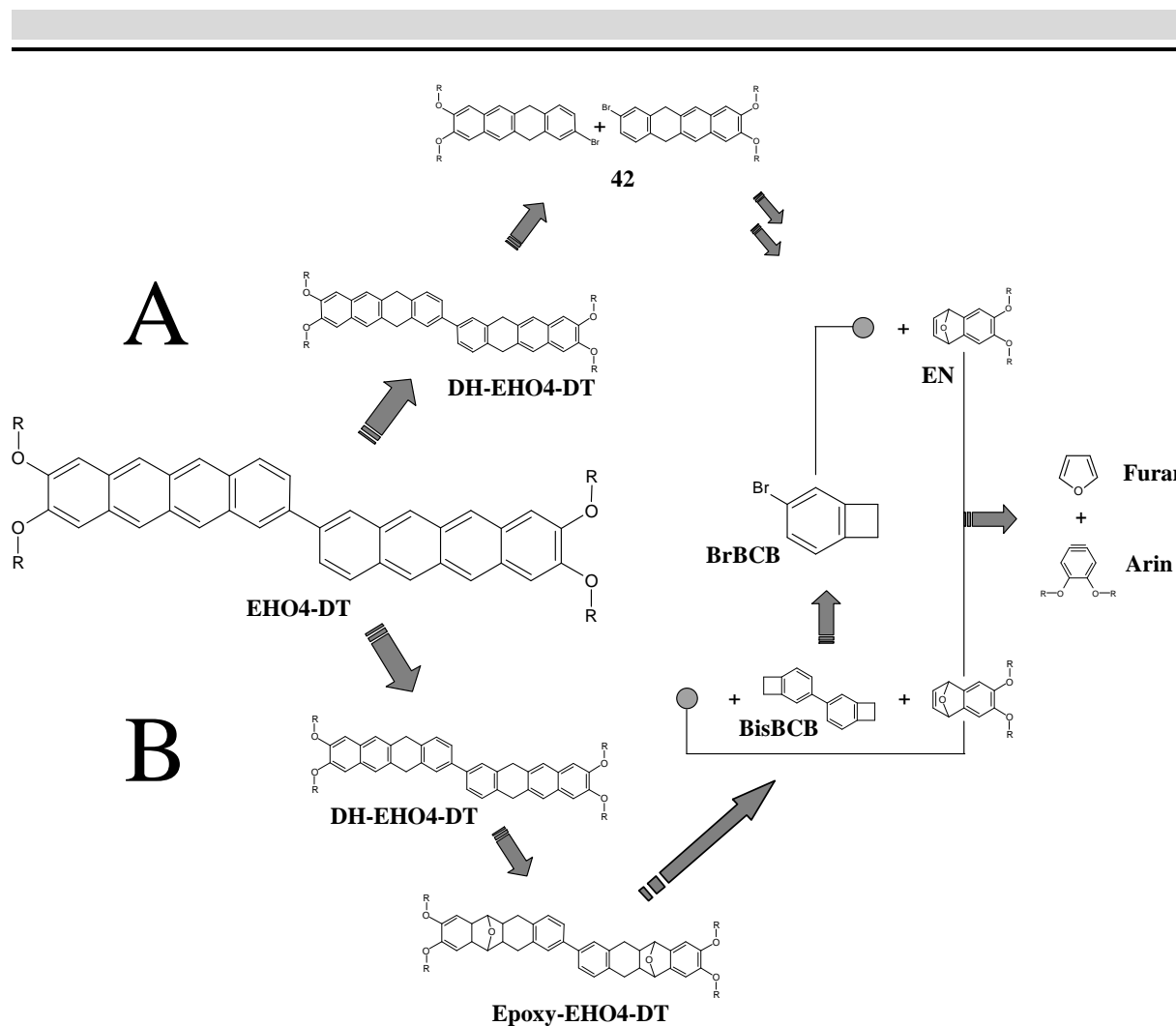


Abbildung 4.2.1: Retrosynthetische Betrachtung axial substituierter Ditetracene.

Die Ringsysteme der Verbindungen vom Typ **EHO₄-DT** lassen sich in Anlehnung an die von M. Roth^[119] entwickelte Route **A** darstellen. Die in Abschnitt 2.1 vorgestellte Sequenz basiert darauf, dass die Tetracen-Zyklen bis zur Dihydro-Stufe **42** separat voneinander aus **BrBCB** und **EN** in zwei Synthesestufen aufgebaut werden. Erst dann erfolgt die Dimerisierung via Yamamoto-Kreuzkupplung zu **DH-EHO₄-DT** und anschließend die Aromatisierung zur Zielverbindung **EHO₄-DT**. Durch die Wahl entsprechend substituierter Dienophile **EN**, können so verschiedene Ditetracene **EHO₄-DT** in 4 Synthesestufen dargestellt werden. Diese Syntheseführung hat den großen Vorteil, dass man so in der Lage ist, aus unterschiedlichen Spezies vom Typ **42**, asymmetrisch substituierte Ditetracene herzustellen. Für die Darstellung von symmetrisch substituierten Ditetracenen hat diese Route allerdings folgenden Nachteil: Das zur Diversifizierung führende Molekülfragment **EN** wird nach Route **A** sehr früh eingeführt. Daraus resultieren viele Synthesestufen bei unterschiedlichen Zielverbindungen.

Der Pfad **B** bietet diesbezüglich große Vorteile. Hier erfolgt die Dimerisierung aus **BrBCB** zu **BisBCB** früher. Erst danach wird das Ringsystem aufgebaut und zu **Epoxy-EHO₄-DT** zyklisiert, zu **DH-EHO₄-DT** dehydratisiert und zu **EHO₄-DT** aromatisiert. So können verschiedene

symmetrisch substituierte Ditetracene in drei Stufen generiert werden. Weiterhin kann die Dimerisierung zu **BisBCB** über eine $S_{\text{E}}\text{Ar}$ realisiert werden, was im Vergleich zu Route **A** die homogene Katalyse umgeht. Die Darstellung asymmetrischer Ditetracene gelingt nach dieser Route allerdings nicht. Verbindung **BisBCB** ist somit die Schlüsselverbindung für die Herstellung axial substituierter Ditetracene. Die zur Diversifizierung verwendeten Dienophile **EN** lassen sich ebenfalls via Diels-Alder-Zyklisierung aus Furan und entsprechender Arine darstellen.

4.2.2. Synthese der Basisverbindungen Teil 1

Die Synthese von Benzocyclobuten (**BCB**), aus α -Chlormethylxylol (**41**) mittels Flash-Vakuum-Pyrolyse, wurde bereits ausführlich durch M. Roth erläutert und kann seiner Dissertation^[119] entnommen werden.

Brombenzocyclobuten (**BrBCB**):

Die von LLOYD und ONGLEY^[133] publizierte Bromierung von Benzocyclobuten (**BCB**) in Eisessig, ist mit 72 h Synthesedauer langwierig und führt nur zu 47 % Ausbeute. Weiterhin ist die Abtrennung der Essigsäure bei der Aufarbeitung aufwendig. Daher wurde die Synthese in wässrigem Milieu durchgeführt. Zur Phasenvermittlung wird das Tensid Natriumlaurylsulfat verwendet. Die Synthese im Eisbad und unter Ausschluss von Licht, liefert nach 3 h Synthesezeit Ausbeuten von über 60 %. Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes ist von großer Bedeutung. Der gespannte Cyclobuten-Ring kann, trotz polarem Lösungsmittel, tiefen Temperaturen und Ausschluss von Licht, durch Brom radikalisch geöffnet werden. Das sich bildende 1-Brom-2-(2-bromethyl)benzol ist in der Lage, unter den Bedingungen der Diels-Alder-Reaktion, Bromwasserstoff zu eliminieren, welches die Zyklisierung empfindlich stört.

Abbildung 4.2.2 zeigt ein Protonenspektrum der Produktfraktion nach vorangegangener Destillation. Durch Signalintegration kann der Anteil an 1-Brom-2-(2-bromethyl)benzol auf 12 % beziffert werden.

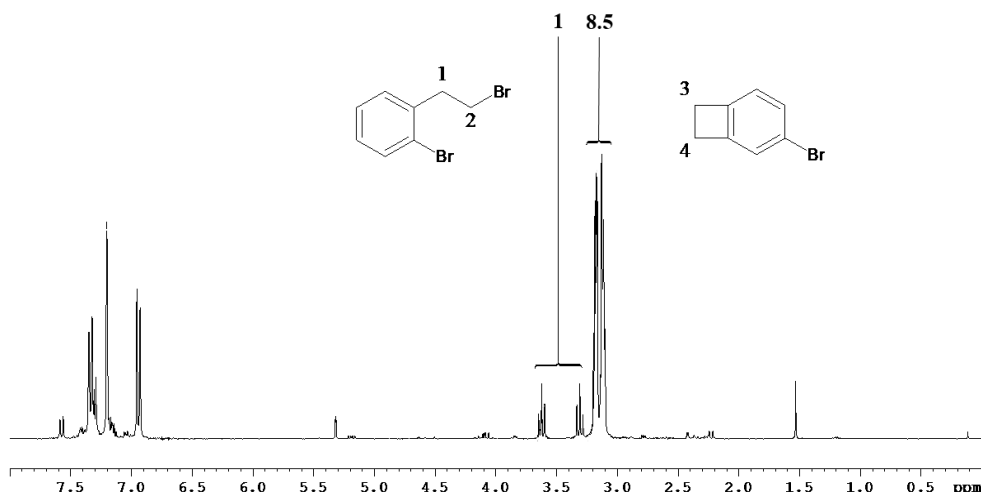


Abbildung 4.2.2: ^1H -NMR-Spektrum von **BrBCB** nach Destillation in CD_2Cl_2 . Der Anteil des Nebenprodukts Brom-2-(2-bromomethyl)benzol kann durch Signal-integration auf 12% bestimmt werden.

Das Produkt lässt sich mittels Säulenchromatographie rein darstellen. Dennoch wurde den Diels-Alder-Zyklisierungen immer ein kleiner Prozentsatz an Natriumhydrogencarbonat beigemischt, um katalytische Mengen an Bromwasserstoff abzufangen.

Substituierte 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphtaline (EN):

Die Darstellung der 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphtalin (**EN**) wurde, nach Abbildung 4.2.1, über eine Diels-Alder-Zyklisierung, aus **Furan** und entsprechend substituierter **Arine**, vorgeschlagen. Als Ausgangsverbindung zur Bildung des Arins bietet sich Verbindung **45**, Abb. 4.2.3, an, welche mittels einer starken Base zum Arin umgesetzt werden kann. Die Herstellung der dihalogenierten Spezies (**45**) kann wiederum in 2 Stufen aus Catechol (**43**) erfolgen.

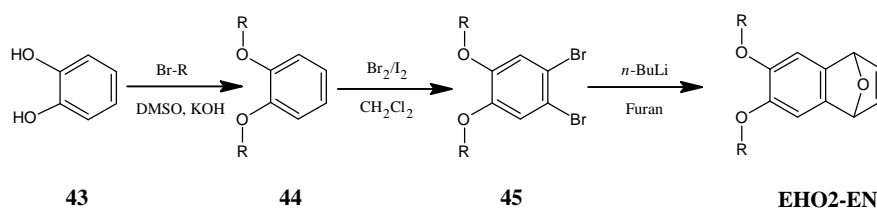


Abbildung 4.2.3: Darstellung von substituierten 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphtalinen (**EHO₂EN**) aus Catechol (**43**).

Catechol (**43**) kann mit verschiedenen Alkylbromiden, nach einer William'schen Ether-Synthese, zu den entsprechenden 1,2-Dialkoxybenzolen (**44**) umgesetzt werden. Im Anschluss

können die zweifach bromierten Derivate (**45**) durch eine elektrophile Substitution am Aromaten, mit elementarem Brom und Iod als Katalysator, gewonnen werden. Die Arin-Bildung aus **45** erfolgt mit *n*-Butyllithium in Furan als Lösungsmittel und führt sofort zum gewünschten Produkt **EHO₂EN**. Furan ist sowohl Reaktant als auch Lösungsmittel. Ein Überschuss an Furan von 20:1 minimiert die ebenfalls mögliche 2+2-Zykloaddition zwischen zwei Arinen statistisch. So können verschieden substituierte 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphtaline (**EHO₂EN**) aus Catechol (**43**), mit Ausbeuten von > 65 % über alle drei Stufen, dargestellt werden. Generell lässt sich so auch unsubstituiertes 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphtalin (**EN**) aus 1-Brom-2-chlorbenzol, in einer Ausbeute von 75 %, gewinnen. Dies ist gegenüber der 2004 von KITAMURA; TODOKA und FUJIWARA vorgeschlagene Route über ein (Phenyl)[2-(trimethylsilyl)-phenyl]iodtriflat ein klarer Vorteil. Ausgehend von 1,2-Dichlor-benzol gewinnt man hier **EN** über drei Stufen in 57 % Ausbeute^[134]. Auch die Darstellung von **EN** aus einer Anthranilsäure ist möglich, wurde aber aufgrund der hervorragend umsetzbaren Synthese, nach Abbildung 4.2.3, nicht durchgeführt.

Bisbenzocyclobuten (**BisBCB**):

Aus genannten Gründen ist die Darstellung symmetrisch axial substituierter Ditetracene über den Synthesepfad **B**, nach Abbildung 4.2.1, von Vorteil. Schlüsselverbindung ist hier das Bisbenzocyclobuten (**BisBCB**).

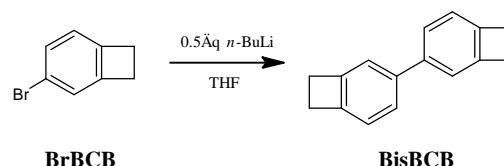


Abbildung 4.2.4: Darstellung von Bisbenzocyclobuten (**BisBCB**).

Nach Abbildung 4.2.4 kann **BisBCB** in einer Stufe aus Brombenzocyclobuten (**BrBCB**), mit 0.5 Äq *n*-Butyllithium, über den Mechanismus elektrophilen Substitution am Aromaten, in einer Ausbeute von 79 %, dargestellt werden. Abbildung 4.2.5 zeigt ein Protonenspektrum der Verbindung.

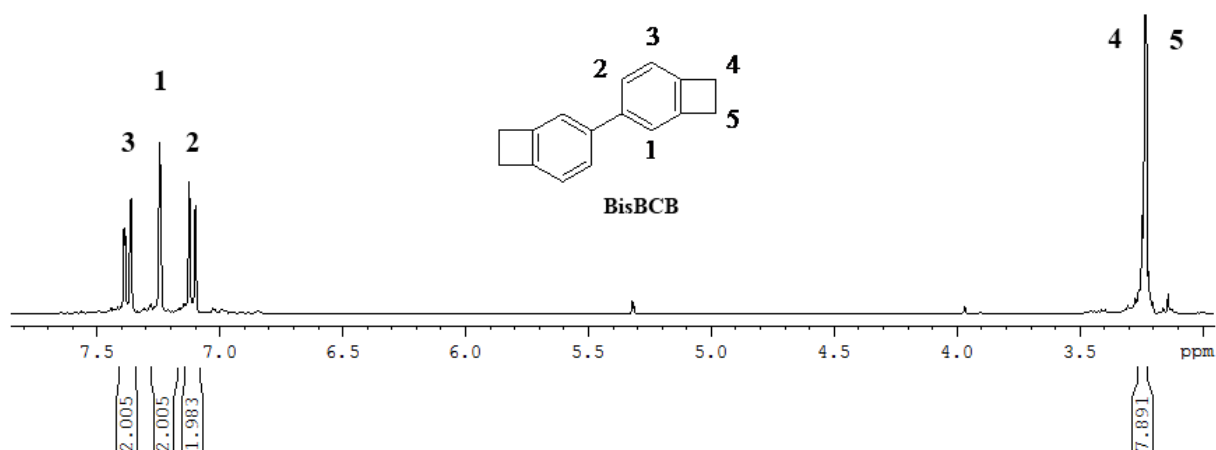


Abbildung 4.2.5: ¹H-NMR-Spektrum von Bisbenzocyclobuten (**BisBCB**) in CD₂Cl₂.

4.2.3. Synthese von vierfach axial Alkoxy-substituierten Ditetracen (**EHO₄DT**)

Gemäß Route **B**, Abbildung 4.2.1, ist die erste Stufe zur Darstellung von vierfach axial Alkoxy-substituierter Ditetracene (**DT**), die 4+2-Zykloaddition der Basisverbindungen **BisBCB** und **EHO₂EN**. Lange, lineare Alkylreste in axialer Lage, können das Streben einer Verbindung nach dem kristallinen Zustand steigern^[50]. Daher sollte das Lösungsverhalten anhand einer verzweigten 2-Ethylhexyloxy-Seitenkette untersucht werden.

Tetra-2-ethylhexyl-1-oxy-ditetracen (**EHO₄-DT**)

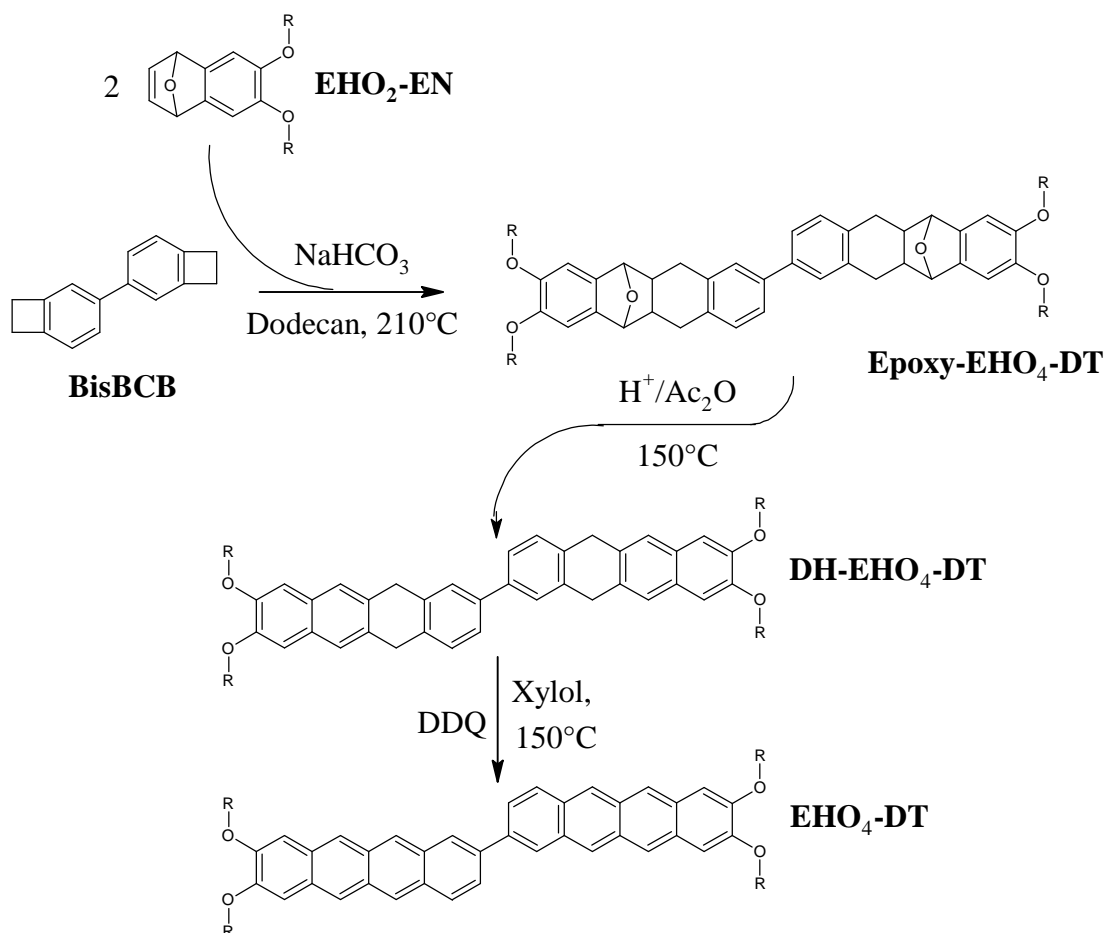


Abbildung 4.2.6: Darstellung von **EHO₄-DT**.

In Abweichung zu den von M. Roth^[119] praktizierten Diels-Alder-Zyklisierung, wird die Reaktion zwischen **BisBCB** und 1,4-Dihydro-di(2-ethylhexyl-1-oxy)-1,4-epoxynaphthalen (**EHO₂-EN**) nicht in einem Autoklaven, bei einem Druck von 5 bar, durchgeführt, sondern in Dodecan, bei atmosphärischem Druck. Dadurch kann die Reaktion in laborüblichen Glasgeräten erfolgen. Die Zugabe von Natriumhydrogencarbonat stabilisiert den Ansatz gegenüber säurekatalysierter Nebenreaktionen. Abbildung 4.2.7 zeigt ein Protonenspektrum der Verbindung **Epoxy-EHO₄-DT**, die in einer Ausbeute von 80 % isoliert werden konnte.

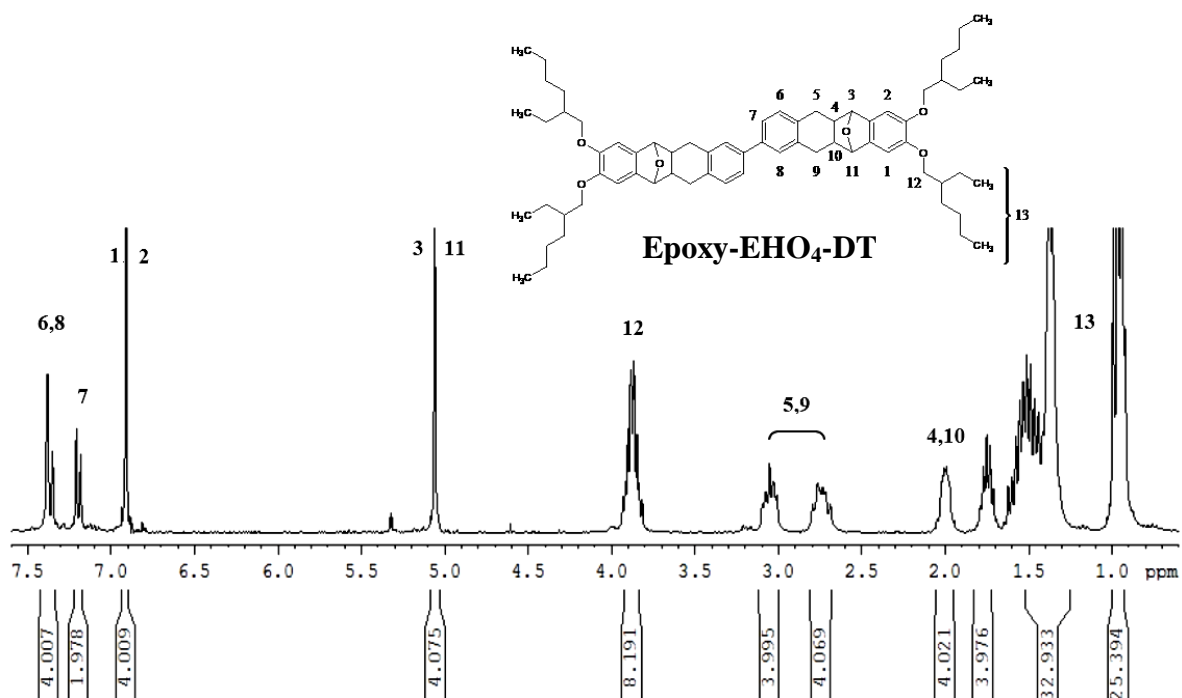


Abbildung 4.2.7: ^1H -NMR-Spektrum von der Synthesestufe **Epoxy-EHO₄-DT** in CD_2Cl_2 .

Anschließend erfolgt die säurekatalysierte Dehydratisierung in Essigsäureanhydrid auf die Dihydro-Stufe des Ditetracens (**DH-EHO₄-DT**). Abbildung 4.2.8 zeigt das Protonenspektrum von **DH-EHO₄-DT**, das mit 85 %iger Ausbeute gewonnen werden konnte.

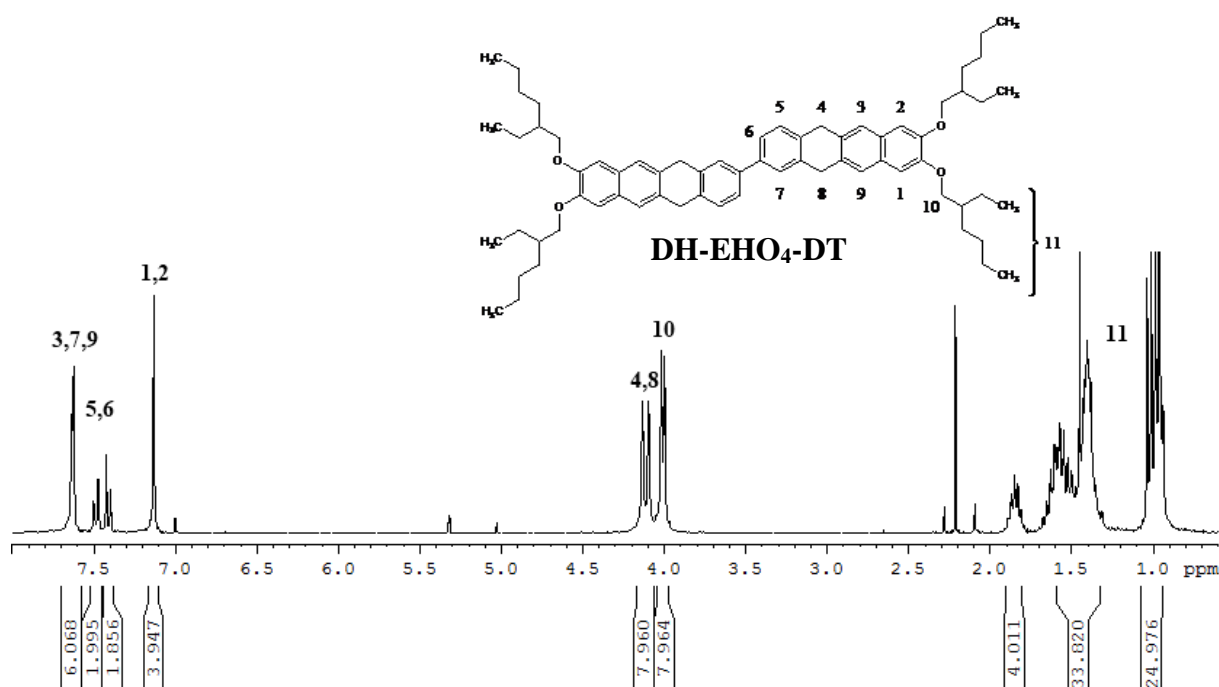


Abbildung 4.2.8: ^1H -NMR-Spektrum der Synthesestufe **DH-EHO₄-DT** in CD_2Cl_2 .

Final wird die Dihydro-Stufe von **EHO₄-DT** mit Dichlorodicyanobenzochinon aromatisiert. Der so erhaltene orangefarbene Feststoff wird durch Säulenchromatographie aufgereinigt und mit 16 % Ausbeute erhalten. Das Produkt ist stark oxophil. Schon beim Eluieren sieht man, dass die rote Produkt-Front eine grüne Spur hinterlässt, wodurch sich die geringe Ausbeute erklären lässt. **EHO₄-DT** ist in Dichlormethan, sogar in *n*-Hexan löslich. Abbildung 4.2.9a zeigt ein Protonenspektrum der durch Säulenchromatographie aufgereinigten Verbindung **EHO₄-DT**. In Abbildung 4.2.9b ist die gleiche Probe nach einer Zeit von 48 h, unter Ausschluss von Licht, erneut gemessen worden. Abbildung 4.2.10 zeigt das EI-Massenspektrum dieser Verbindung.

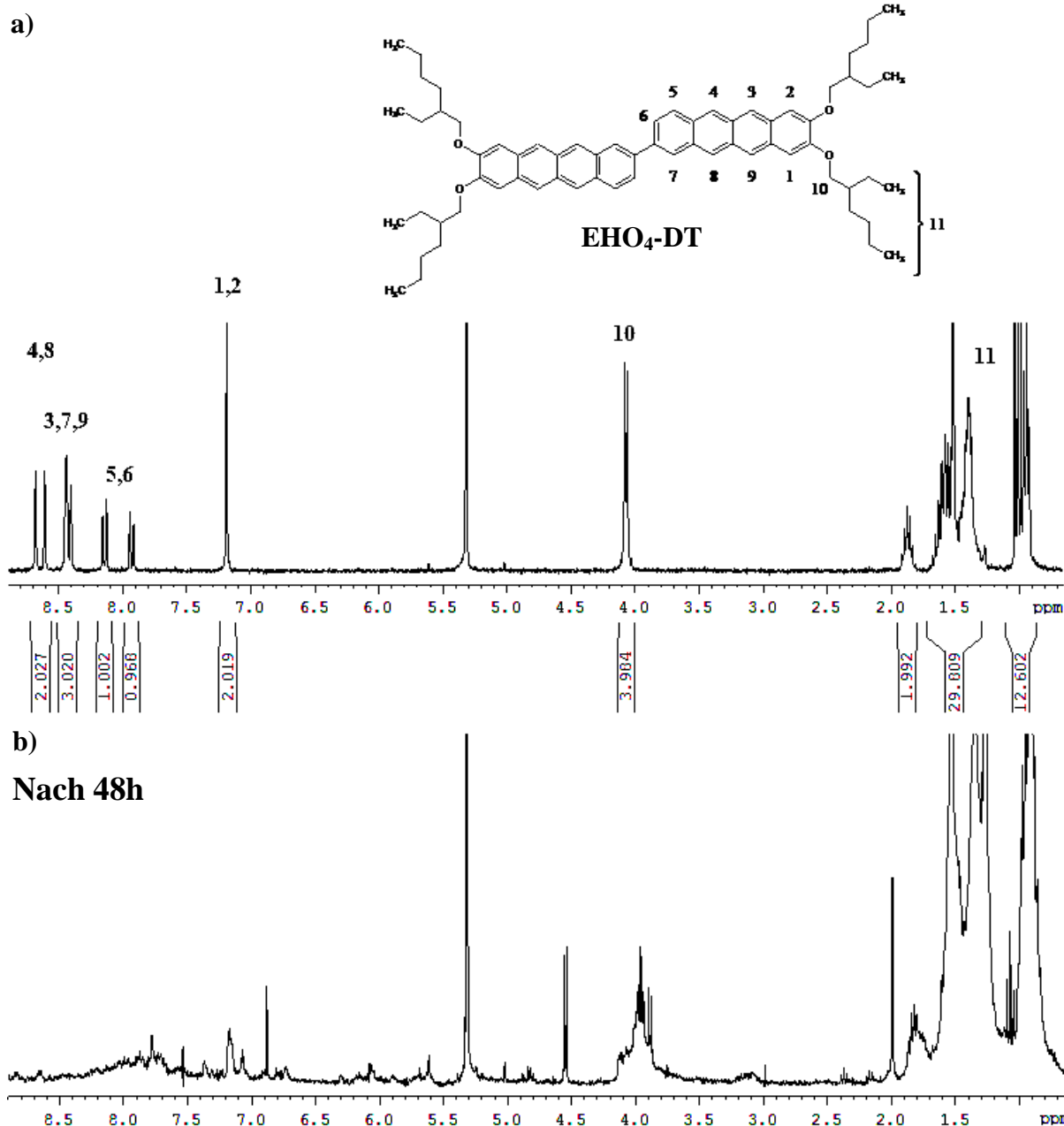
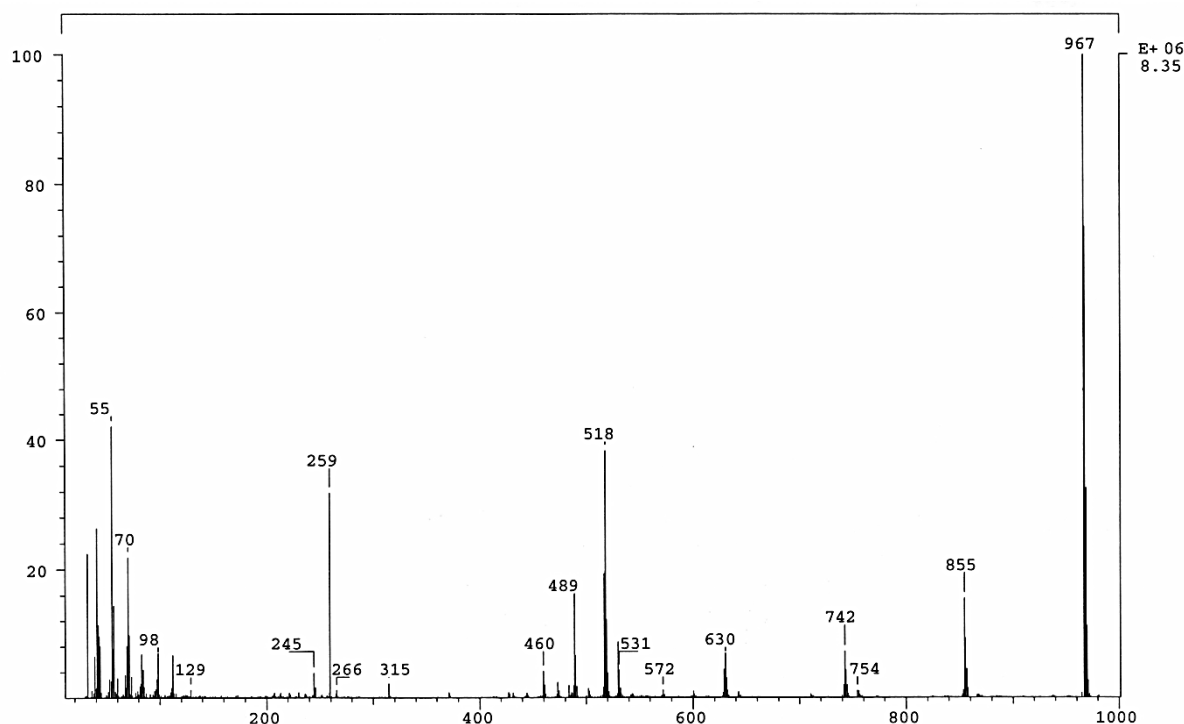


Abbildung 4.2.9: a) ^1H -NMR-Spektrum von **EHO₄-DT** in CD_2Cl_2

b) ^1H -NMR-Spektrum der gleichen Probe nach 48 h ohne Licht.



Die Ausbeute ist mit 11 % über alle Stufen sehr gering. Maßgeblichen Anteil daran trägt die Oxophilie der Zielverbindung **EHO₄-DT**, in Kombination mit säulenchromatographischer Aufreinigung. Diese Problematik ist von den Oligo- und Polythiophenen bekannt. Der Elektronendruck von Seitenketten erhöht die energetische Lage vom HOMO und senkt das Ionisationspotential^[134,136,137]. Solche Verbindungen sind dann gegenüber Umwelteinflüssen, wie Licht und Sauerstoff, empfindlich. Übertragen auf Oligoacene bedeutet dies, dass sie sich in ihren elektrischen Eigenschaften wieder den gegenüber Oxidation empfindlichen, höheren Acenen nähern. Dem Anforderungsprofil eines stabilen Halbleiters werden Alkoxy-substituierte Ditetracene nicht gerecht.

4.3. Orientierung der Tetracen-Einheiten zueinander C

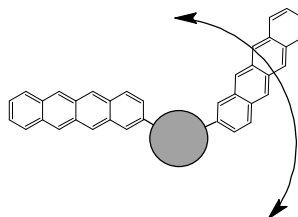


Abbildung 4.3: Gewinkelte Moleküle zur Löslichkeitssteigerung.

SCHERF et al. berichten anhand kreuzförmiger Oligothiophene, dass sich die Löslichkeit linearer Architekturen durch Wechsel zu dendritischen Geometrien hin steigern lässt^[131]. Diese Strategie soll am Ditetracen untersucht werden. Hierzu geht das einfachste Modell von einem zentralen Phenylring aus, an dem zwei Tetracenyl-Gruppen, *meta*- und *ortho*-ständig zueinander, angeknüpft werden.

4.3.1. Synthesestrategie zur Darstellung *meta*- und *ortho*-ständiger Ditetracen-2-ylbenzole

Der Grundgedanke, den Ditetracen-Körper von innen nach außen aufzubauen, Route **B**, Abbildung 4.2.1, ist auch auf *meta*- und *ortho*-ständige Ditetracenylbenzole übertragbar. **DTB-1,2** und **DTB-1,3** können somit, wie in Abbildung 4.3.1 dargestellt, über die Routen **A** und **B**, aus den Edukten **BrBCB** und 1,2- bzw. 1,3-Dibrombenzol (**1,2-** bzw. **1,3-DBrB**), hergestellt werden. Für die Darstellung der Zielverbindungen wurde Route **B** herangezogen. Die Schlüsselverbindungen **DBB-1,2** und **DBB-1,3** könnten im Zuge etwaiger Folgeverbindungen erneut herangezogen werden.

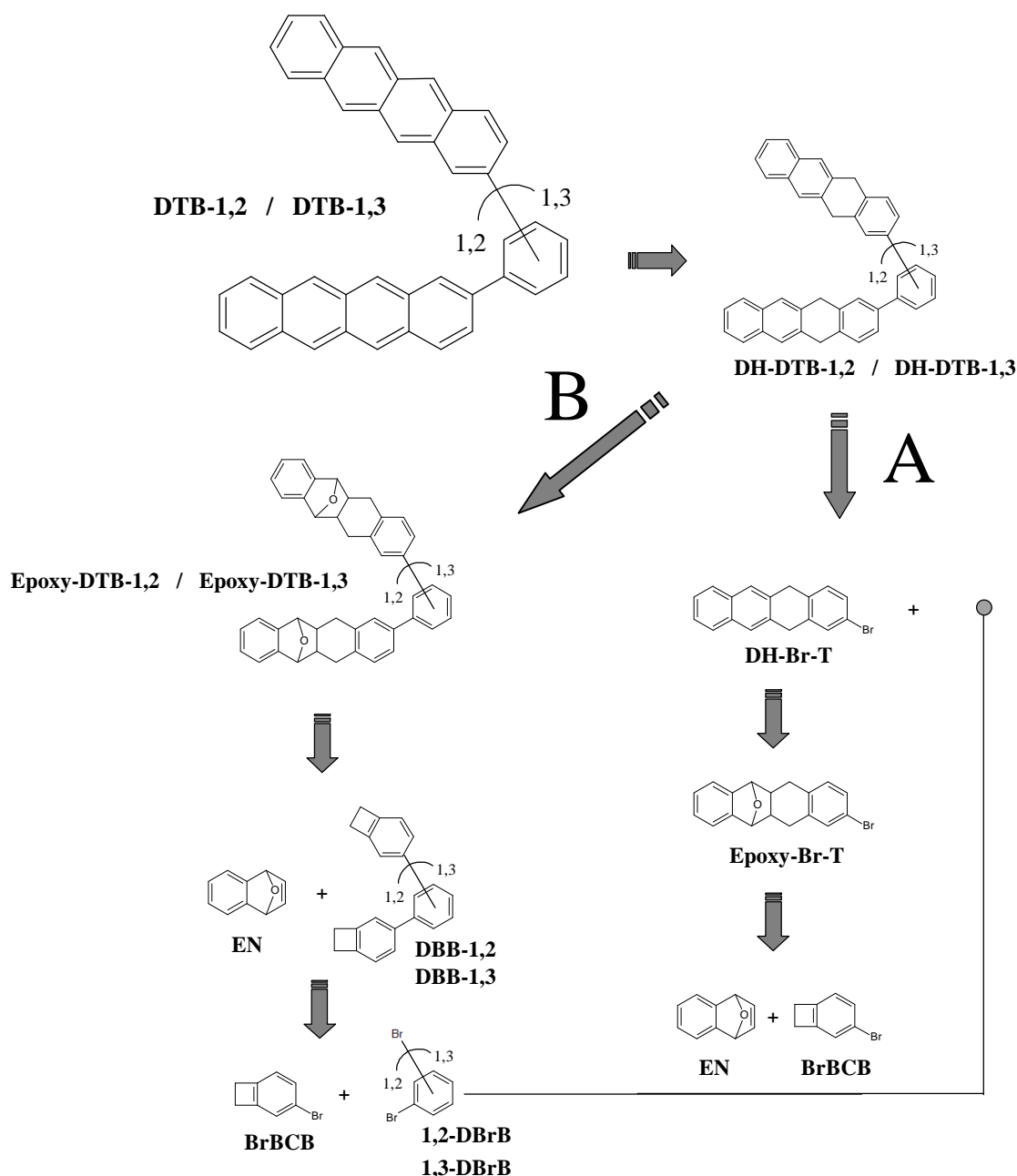


Abbildung 4.3.1: Retrosynthetische Betrachtung von *meta*- und *ortho*-ständigen Ditetracen-2-ylbenzolen.

Bei der Darstellung der Schlüsselverbindungen **DBB-1,2** und **DBB-1,3** kommt es zum Bindungsaufbau zwischen zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, welcher übergangsmetallkatalysiert, nach dem Mechanismus einer Kreuzkupplung, verläuft. Aufgrund des Cyclobuten-Rings sollte der Bindungsaufbau unter milden Bedingungen erfolgen. Hierfür eignen sich besonders die asymmetrischen Kreuzkupplungen nach SUZUKI^[126] und NEGISHI^[138]. Die Kreuzkupplung nach STILLE^[139] wurde, wegen der Toxizität der Organo-Zinn-Verbindungen, nicht näher in Betracht gezogen. 1,3-Phenyldiborsäure kann käuflich erworben werden und wird mit **BrBCB** nach SUZUKI^[126] zu **DBB-1,3** umgesetzt. Zur Darstellung von **DBB-1,2** erfolgt die Reaktion zwischen 1,2-Dibrombenzol und 4-

Benzocyclobutenylzinkchlorid nach NEGISHI^[138]. Die Folgereaktionen, Zykloaddition, Dehydratisierung und Aromatisierung, können nach dem bereits etablierten Verfahren durchgeführt werden.

4.3.2. Synthese der Basisverbindungen Teil 2

1,3-Di(benzocyclobuten-4-yl)benzol (DBB-1,3)

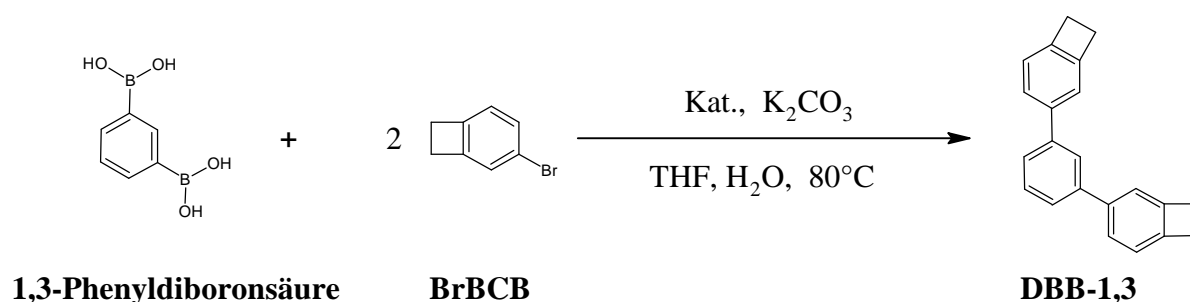


Abbildung 4.3.2: Darstellung von **DBB-1,3**.

1,3-Phenyldiboronsäure wird mit 4-Brombenzocyclobuten (**BrBCB**) nach SUZUKI^[126] zur Reaktion gebracht. Als Katalysator dienen 3 mol% Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium[0], welche dem THF/Wasser-Gemisch mit Kaliumcarbonat, im Verhältnis 5/1 Base/Boronsäure, beigegeben werden. Nach 24 h Reaktionszeit und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung können 87 % **DBB-1,3** isoliert werden. Abbildung 4.3.3 zeigt ein Protonenspektrum der hergestellten Substanz.

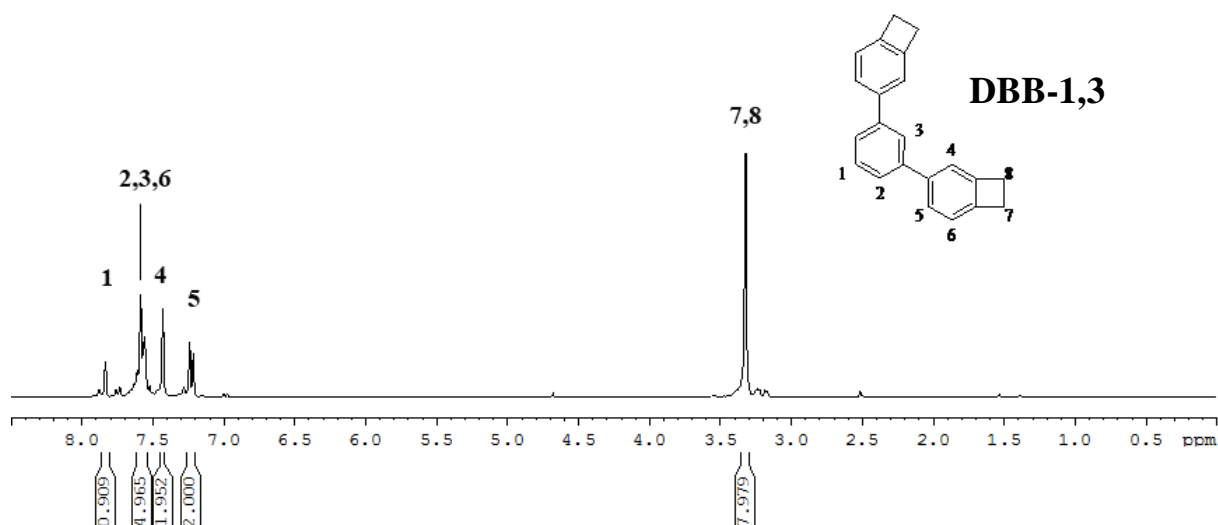


Abbildung 4.3.3: ^1H -NMR-Spektrum von **DBB-1,3** in CDCl_3 .

1,2-Dibenzocyclobuten-4-yl)benzol (DBB-1,2)

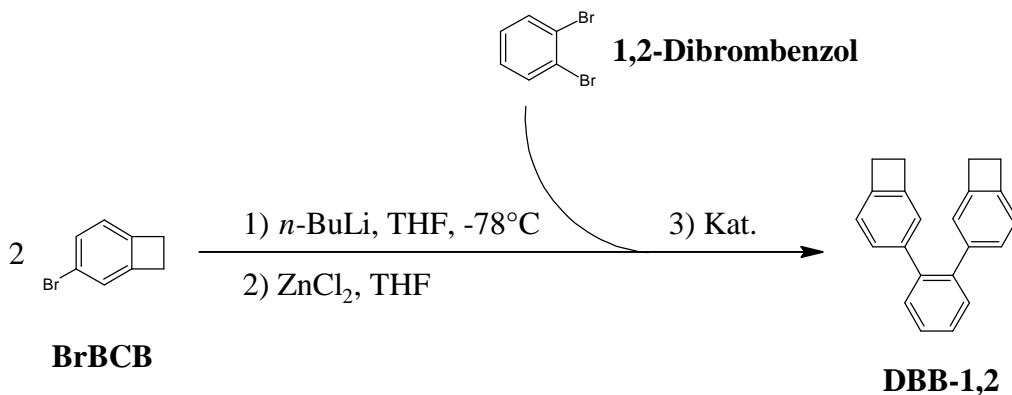


Abbildung 4.3.4: Darstellung von **DBB-1,2**.

Für die asymmetrische Kreuzkupplung zwischen **BrBCB** und 1,2-Dibrombenzol nach NEGISHI^[138], muss zuvor eine der beiden Verbindungen in ein Zink-Organyl umgewandelt werden. Der erste Teilschritt der Reaktion sieht die Herstellung eines Lithium-Organyls vor. Da **BrBCB** dabei nur einfach lithiiert werden muss, wird das metallorganische Kupplungsreagenz aus diesem hergestellt. Für hohe Umsätze ist dabei entscheidend, dass das Zinkchlorid, vor der Zugabe zum Lithium-Organyl, i.V. geschmolzen und in *abs.* THF gelöst wurde. Dies stellt sicher, dass kein Wasser anwesend ist und das Lithium-Organyl so nicht zu **BCB** zurückreagieren kann. Als Katalysator dienen 3 mol% Tetrakis-(triphenylphosphin)-

palladium[0], welche dem Reaktionsgemisch beigegeben werden. Die Ausbeute beträgt 55 %. Abbildung 4.3.5 zeigt das Protonenspektrum der Verbindung.

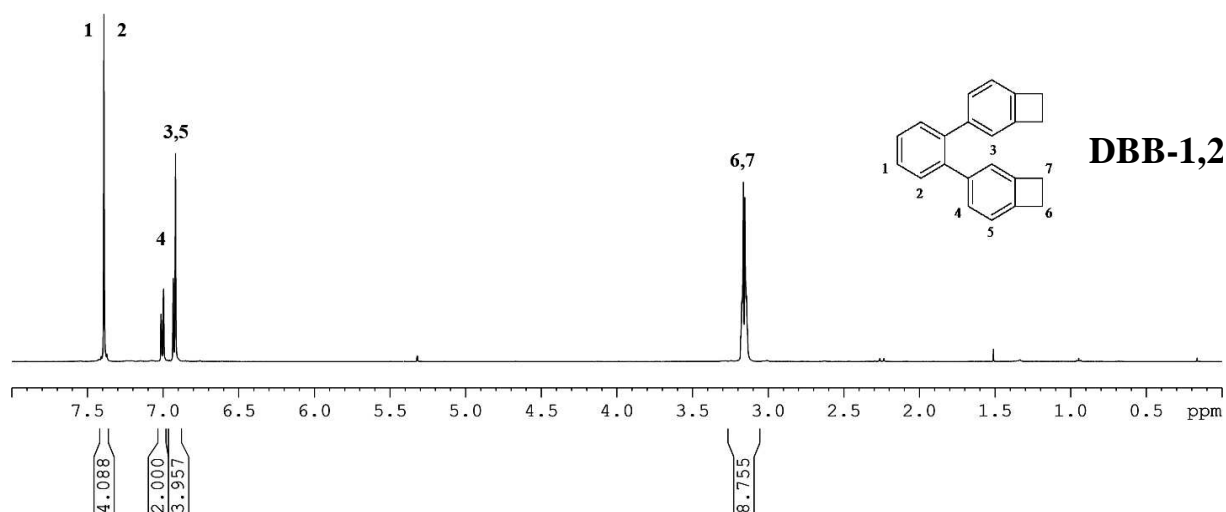


Abbildung 4.3.5: ¹H-NMR-Spektrum von **DBB-1,2** in CD₂Cl₂.

4.3.3. Synthese von 1,3-Ditetracen-2-ylbenzol (DTB-1,3)

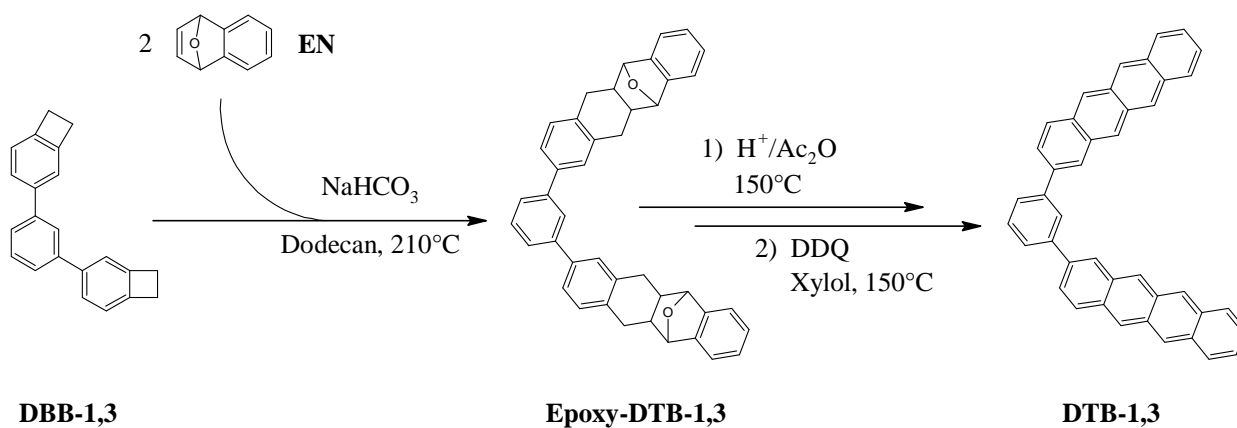


Abbildung 4.3.6: Darstellung von **DTB-1,3**.

Der erste Syntheseschritt ist die Diels-Alder-Zyklisierung in Dodecan mit unsubstituiertem **EN** und liefert eine Ausbeute von 72 %. Abbildung 4.3.7 zeigt das Protonenspektrum von **Epoxy-DTB-1,3**.

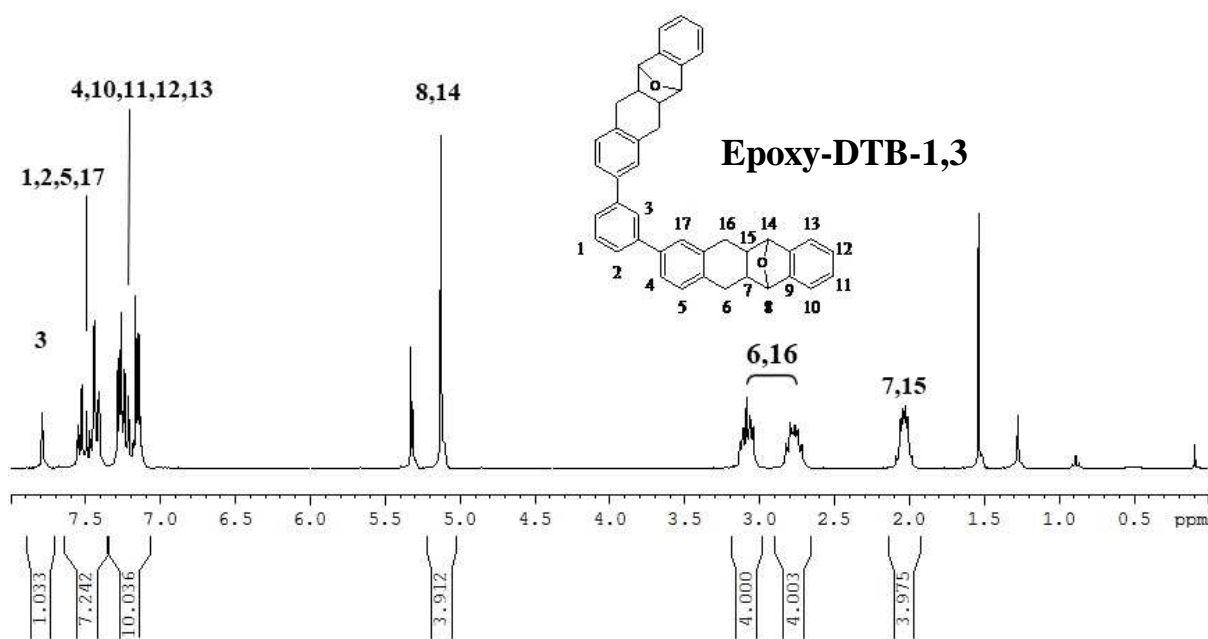


Abbildung 4.3.7: ^1H -NMR-Spektrum von **Epoxy-DTB-1,3** in CD_2Cl_2 .

Nach der Säure-katalysierten Dehydratisierung am **Epoxy-DTB-1,3** wird das in 79 % Ausbeute gewonnene **DH-DTB-1,3** sofort weiter zur Zielverbindung **DTB-1,3** rearomatisiert. Die Ausbeute der finalen Stufe beträgt 84 %. Abbildung 4.3.8 zeigt ein EI-Massenspektrum von **DTB-1,3**.

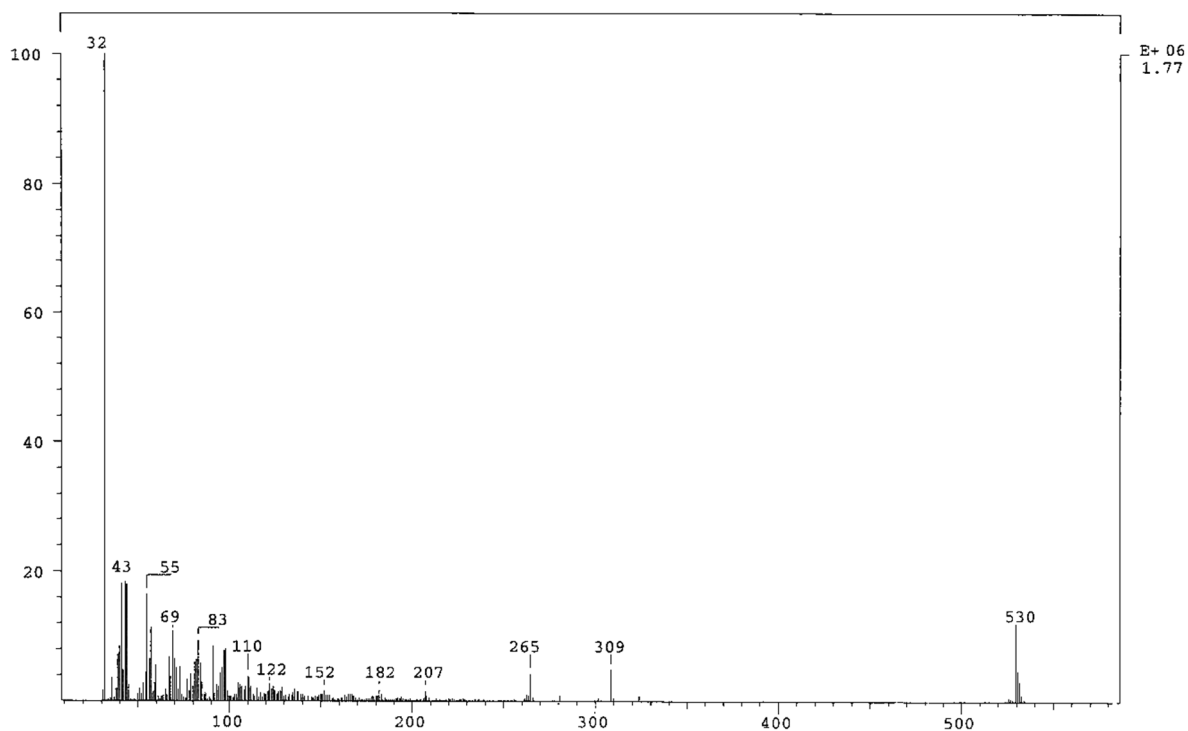


Abbildung 4.3.8: EI-Massenspektrum von **DTB-1,3**, bei einer Temperatur von 300°C. Das Signal bei $m/z = 530$ entspricht dem einfach geladenen Molekül.

Die Synthese von **DTB-1,3** erbrachte eine Ausbeute von 48 % über alle drei Stufen. Die hohe Gesamtausbeute kann maßgeblich auf die Stabilität der Verbindung gegenüber äußeren Einflüssen zurückgeführt werden.

4.3.4. Synthese von 1,2-Ditetracen-2-ylbenzol (DTB-1,2)

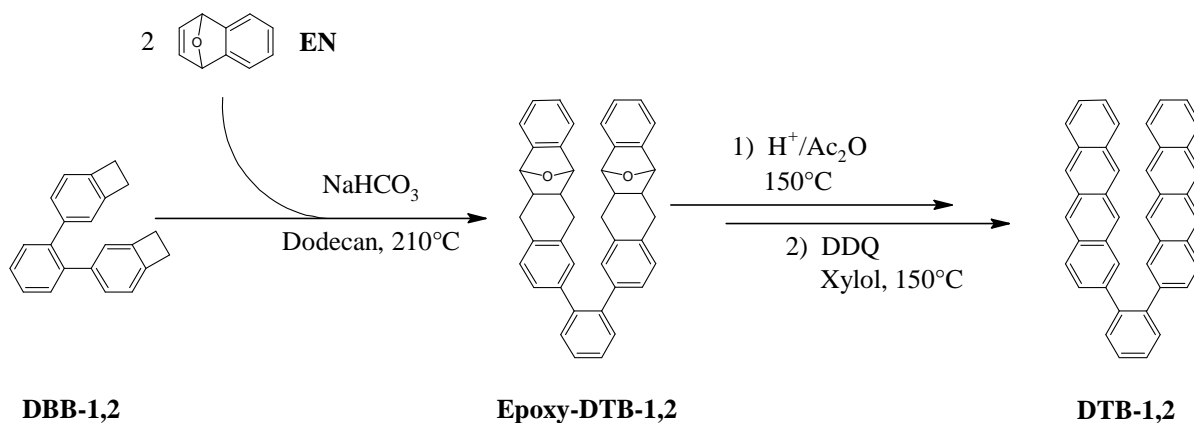


Abbildung 4.3.9: Darstellung von **DTB-1,2**.

Die Darstellung von **DTB-1,2** erfolgt analog zur Darstellung von **DTB-1,3**. Die Ausbeuten für Zyklisierung, Dehydrierung und Aromatisierung betragen 84 %, 87 % und 44 %, was sich über alle Stufen zu 32 % aufsummiert. In der finalen Stufe ist die niedrige Ausbeute von 44 %, auf die Aufarbeitung zurückzuführen. Das Produkt ist für Säulenchromatographie zu schlecht löslich. Beim Waschvorgang mit *n*-Hexan/THF (80/20) ist das Produkt teilweise mit ausgespült worden. Dies kann als erstes Indiz für eine erhöhte Solubilität am Ditetracen, durch veränderte Orientierung beider Tetracen-Einheiten zueinander, gewertet werden. Abbildung 4.3.10 zeigt das EI-Massenspektrum des so gewonnenen **DTB-1,2**. Das Signal bei $m/z = 530.4$ ist das Massesignal der Verbindung.

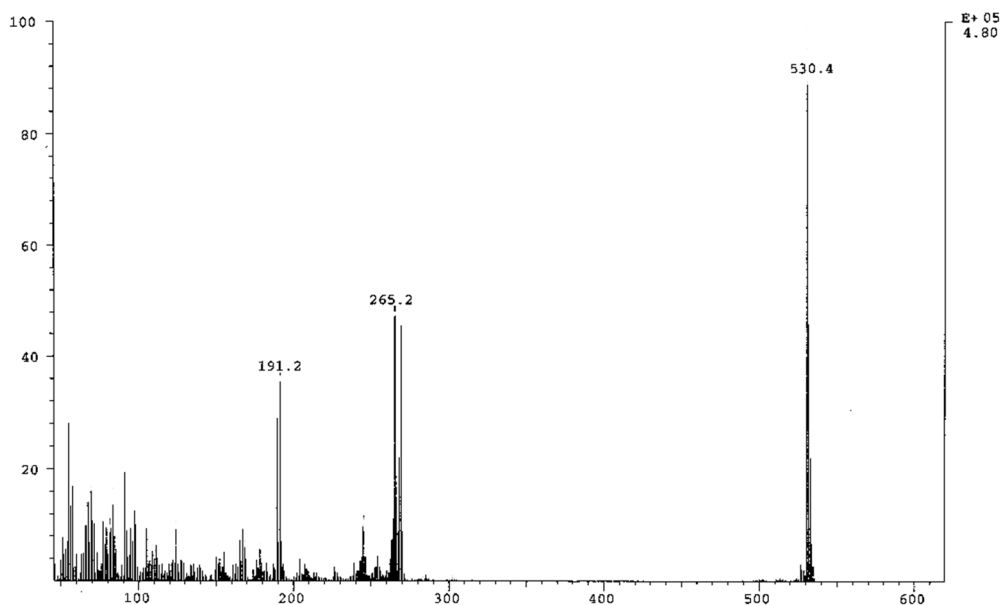


Abbildung 4.3.10: EI-Massenspektrum von **DTB-1,2** bei 270°C. Das Signal bei $m/z = 530.4$ entspricht dem einfach geladenen Molekül.

4.4. Sternförmige Oligotetracene

Aus den Untersuchungen zu den Verbindungen **DTB-1,3** und **DTB-1,2**, s. Abschnitt 4.5, lässt sich folgende Systematik entnehmen. Die Solubilität der Derivate steigt von *meta*- nach *ortho*-Ständigkeit der Tetracenyl-Gruppen zueinander. Im Anschluss daran sollten Derivate synthetisiert werden, bei denen dieser Effekt verstärkt auftritt. PONOMARENKO et. al. berichtete von aus Lösung prozessierbaren, sternförmigen Oligothiophenen, bei denen ein zentraler Phenylring, in 1,3,5-Position, mit α -Decyl-substituierten Oligothiophen-Segmenten versehen war^[140]. Später folgten Derivate mit Truxen-^[141] und Silizium-Zentrum^[142]. Zwei Tetracen-analoge Verbindungen sind in Abbildung 4.4.1 dargestellt.

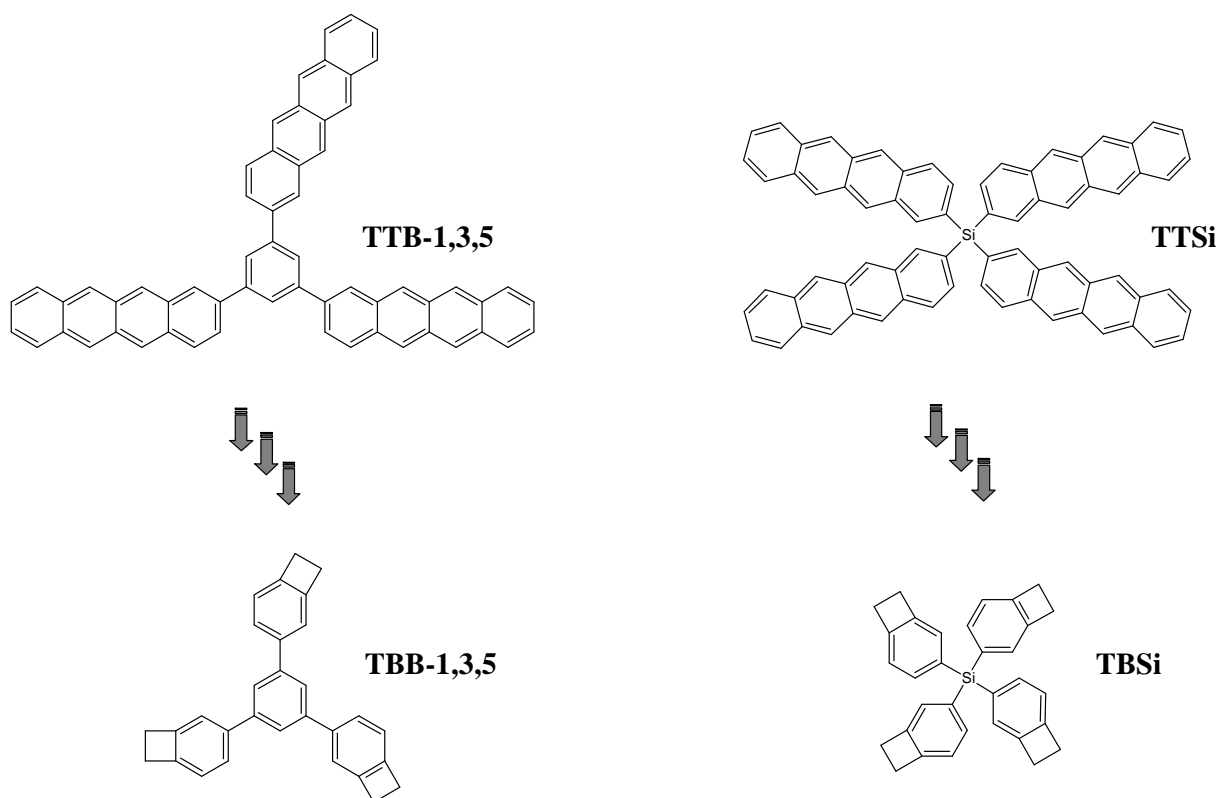


Abbildung 4.4.1: Zwei sternförmige Oligotetracene mit ihren Schlüssel-Verbindungen.

TTB-1,3,5 und **TTSi** können nach dem Baukasten-Prinzip, über drei Stufen, aus ihren Schlüssel-Verbindungen **TBB-1,3,5** und **TBSi** hergestellt werden. Das Derivat mit Phenyl-Zentrum, **TBB-1,3,5**, lässt sich analog zu der 1,2-Ditetracenyl-substituierten Spezies, **DBB-1,2**, über eine Negishi-Kreuzkupplung synthetisieren. Zur Darstellung von **TBSi** nutzt man die Reaktivität von Tetrachlorsilan und 4-Lithiumbenzocyclobuten aus.

4.4.1. Synthese der Basisverbindungen Teil 3

1,3,5-Tri(benzocyclobuten-4-yl)benzol (TBB-1,3,5)

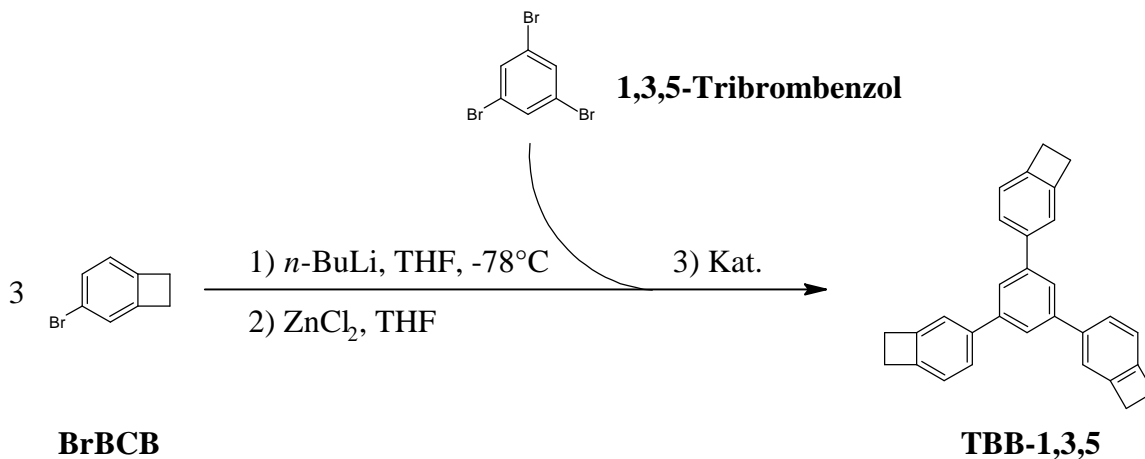


Abbildung 4.4.2: Darstellung von **TBB-1,3,5**.

Die Darstellung von **TBB-1,3,5** aus **BrBCB** und 1,3,5-Tribrombenzol nach NEGISHI^[138] entspricht der Reaktionsführung bei **DBB-1,2** mit dem Unterschied, dass nicht 2.5 sondern 4 Äquivalente 4-Benzocyclobutenyl-Zinkchlorid eingesetzt werden. Zur Katalyse gibt man dem Reaktionsgemisch 3 mol% Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium[0] bei. Die Ausbeute beträgt 95 %. Abbildung 4.4.3 zeigt das Protonenspektrum der Verbindung.

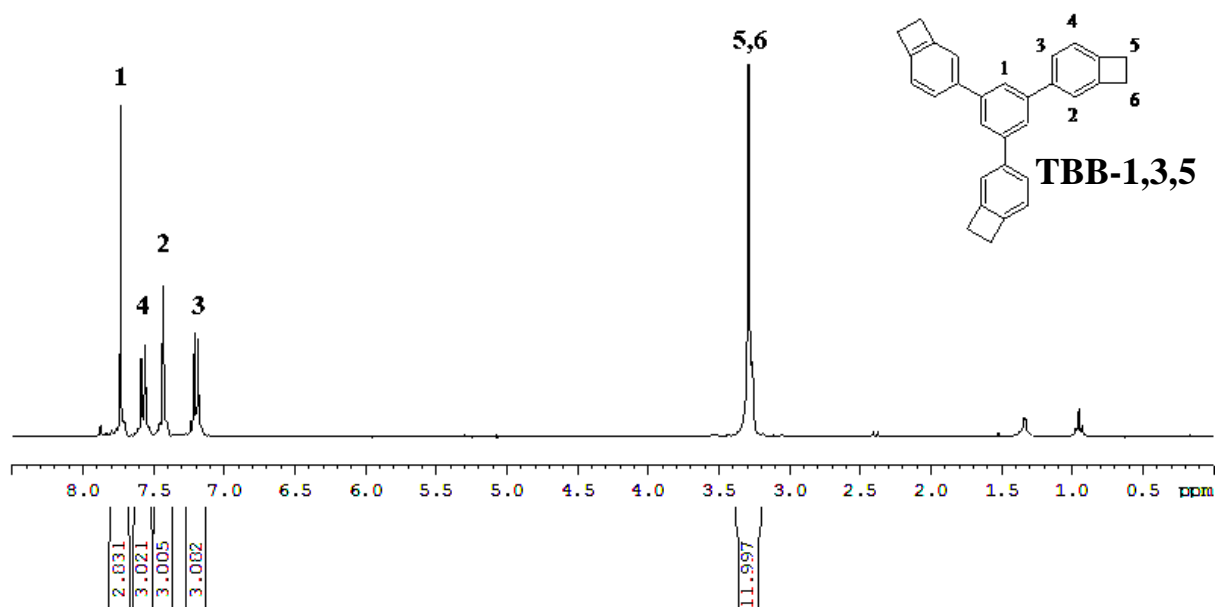


Abbildung 4.4.3: ¹H-NMR-Spektrum von **TBB-1,3,5** in CD₂Cl₂.

Tetra(benzocyclobuten-4-yl)silan (TBSi)

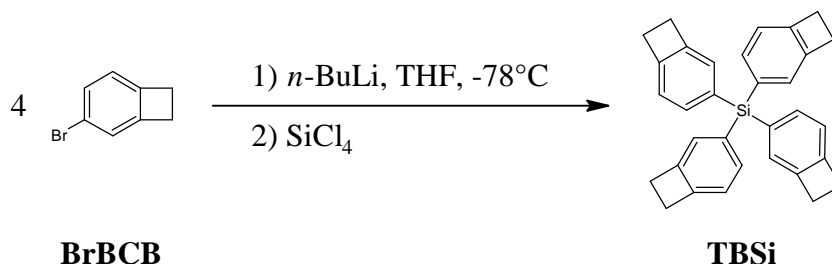


Abbildung 4.3.4: Darstellung von **TBSi**.

Bei der Substitutionsreaktion zwischen 4-Lithiumbenzocyclobuten und Tetrachlorsilan kommt es zu einer überraschend geringen Ausbeute. Bei drei Reaktionsansätzen wurden Ausbeuten zwischen 34 % und 38 % erzielt. Die Reaktion zu **TBSi** wurde dreimal, mit 5, 6 und 8 Äquivalenten **BrBCB**, wiederholt. KANG et al.^[143] berichten dagegen von 70 % Ausbeute bei der Darstellung von 4-Bromphenyl-Triphenylsilan. Eine Argumentation über Molekülspannung, durch den geringen Abstand der Benzocyclobutenyl-Reste zueinander, wäre demnach nicht zutreffend. Die genaue Ursache konnte nicht ermittelt werden. Abbildung 4.4.5 zeigt das Massenspektrum von **TBSi** nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie. Das Signal bei $m/z = 440$ entspricht dem einfach geladenen Molekül.

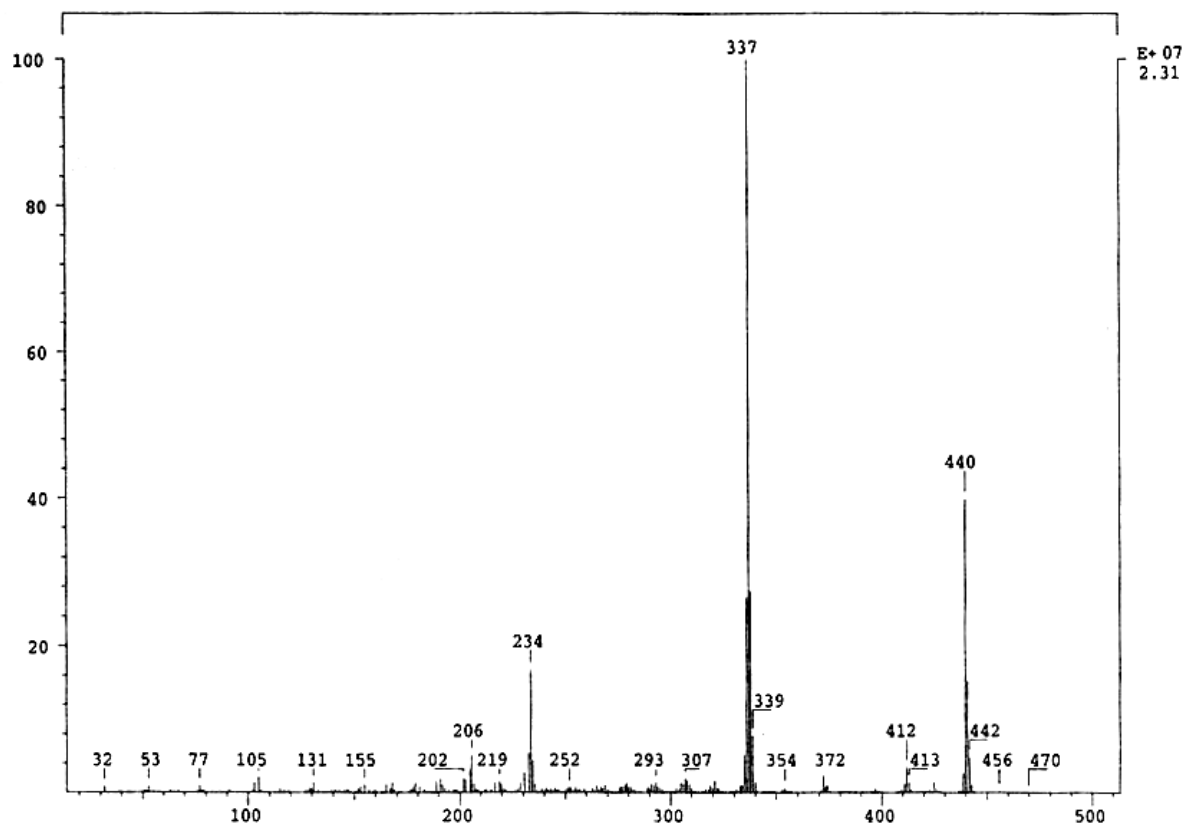


Abbildung 4.4.5: EI-Massenspektrum von **TBSi**. Das Signal bei $m/z=440$ entspricht dem einfach geladenen Molekül.

4.4.2. Synthese von 1,3,5-Tri(tetracen-2-yl)benzol (TTB-1,3,5)

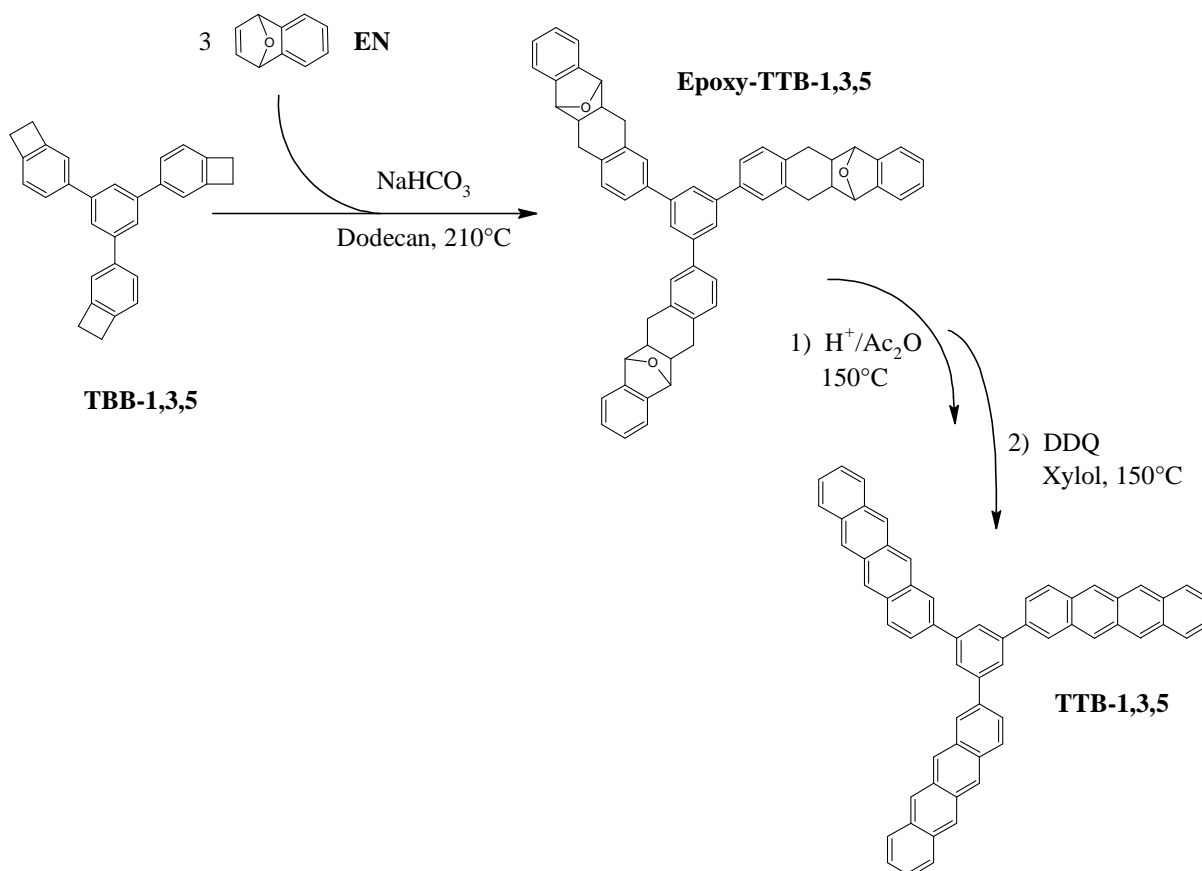


Abbildung 4.4.6: Darstellung von **TTB-1,3,5**.

Die Darstellung von **TTB-1,3,5** erfolgt nach dem bewährten Synthesepfad, über Diels-Alder-Zyklisierung, Dehydratisierung und Dehydrierung. Die entsprechenden Ausbeuten betragen 94 %, 80 % und 23 %, was sich über alle Stufen auf 17% summiert. Die niedrige Ausbeute der letzten Synthesestufe resultiert, wie bei **DTB-1,2**, aus den Materialeigenschaften. Nach beendeter Aromatisierung liegt im Reaktionsansatz ein zweiphasiges Gemisch aus Xylol, unverbrauchtem 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon, seinem Hydrochinon und **TTB-1,3,5** vor. Es ist anzunehmen, dass auch noch hydrierte Spezies von **TTB-1,3,5** zugegen sind. Die Vorgehensweise für unlösliche Oligotetracene ist, den Ansatz, mittels Filterfritte und angelegtem Vakuum, von Lösungsmittel und löslichen Bestandteilen, zu separieren. Der Rückstand wird über einen Polaritätsgradienten mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln gewaschen. Um die Verunreinigungen restlos zu entfernen, müssen polare Lösungsmittel, wie THF, verwendet werden. Ditetracen (**DT**) und andere wenig lösliche Oligotetracene, können so effektiv mit einer Soxhlet-Apparatur aufgereinigt werden. Sehr lösliche Derivate, wie **EHO₄-DT**, können dagegen chromatographisch separiert werden. Kritisch sind solche Verbindungen, die in ihren Lösungseigenschaften zwischen **DT** und **EHO₄-DT** liegen. Bei der Aufarbeitung von **DTB-1,2** schwindet die Substanz beim Reinigungsprozess mit polaren Lösungsmitteln allmählich. **TTB-1,3,5** kann durch diese Methode nur noch mit

sehr geringen Ausbeuten gereinigt werden. Daher wurde die Aufreinigung via Zonensublimation durchgeführt. Abbildung 4.4.7 zeigt das EI-Massenspektrum der Verbindung vor der Zonensublimation.

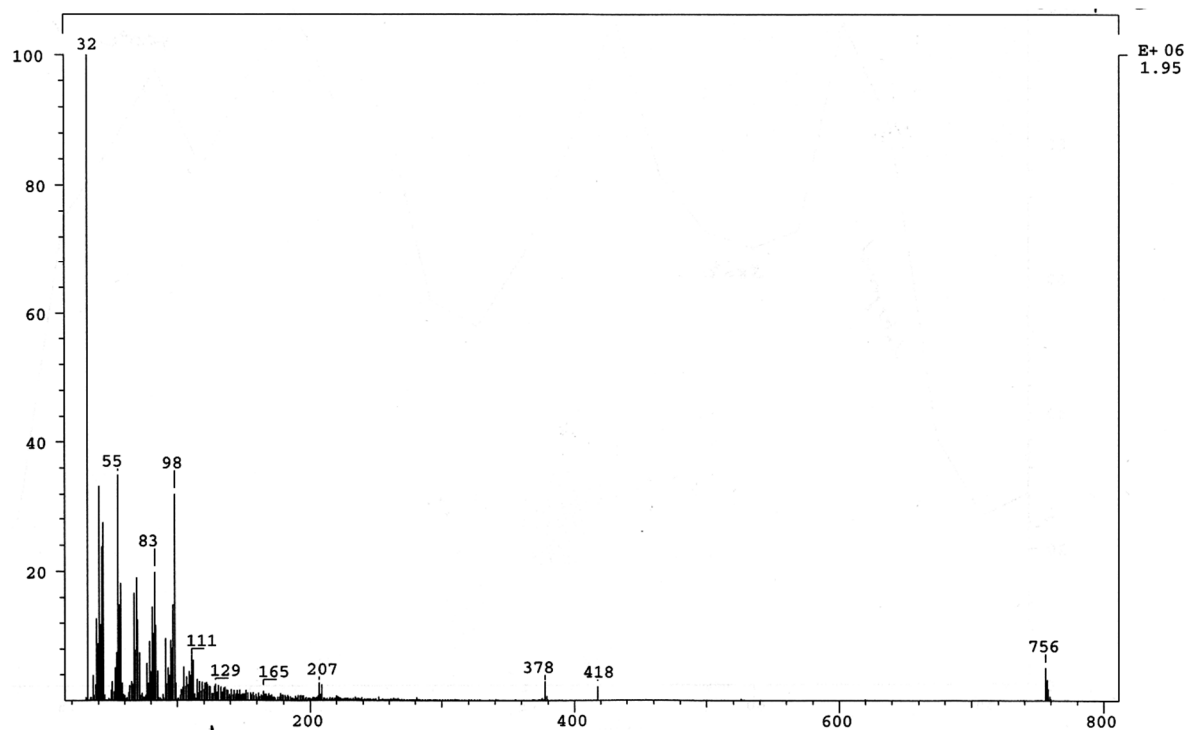


Abbildung 4.4.7: EI- Massenspektrum von **TTB-1,3,5**, bei einer Temperatur von 400°C. Das Signal bei $m/z= 756$ entspricht dem einfach geladenen Molekül.

4.4.3. Synthese von Tetra(tetracen-2-yl)silan (TTSi)

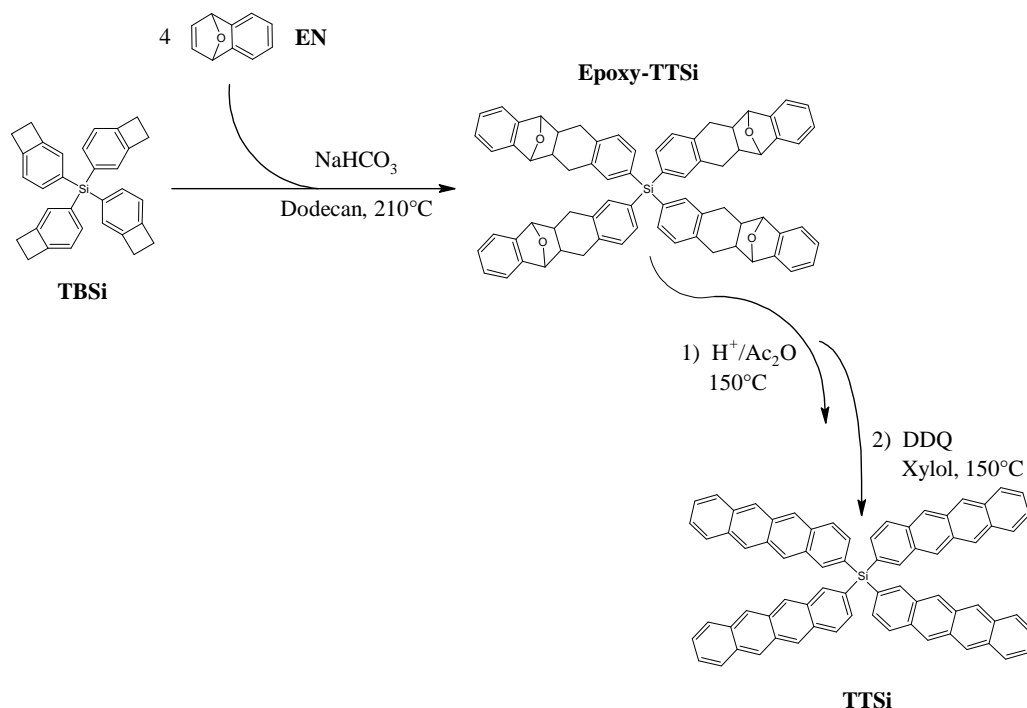


Abbildung 4.4.6: Darstellung von **TTSi**.

Wie **TTB-1,3,5**, kann auch **TTSi** aus seiner Schlüsselverbindung **TBSi**, in drei Stufen mit einer Gesamtausbeute von 25 % dargestellt werden. Hierbei erzielte die Diels-Alder-Zyklisierung mit 95 % die höchste Ausbeute. **DH-TTSi** konnte mit 59 % Ausbeute isoliert werden und die finale Aromatisierung erfolgte mit 44 % Umsatz zu **TTSi**. Abbildung 4.4.7 zeigt das EI-Massenspektrum der Verbindung.

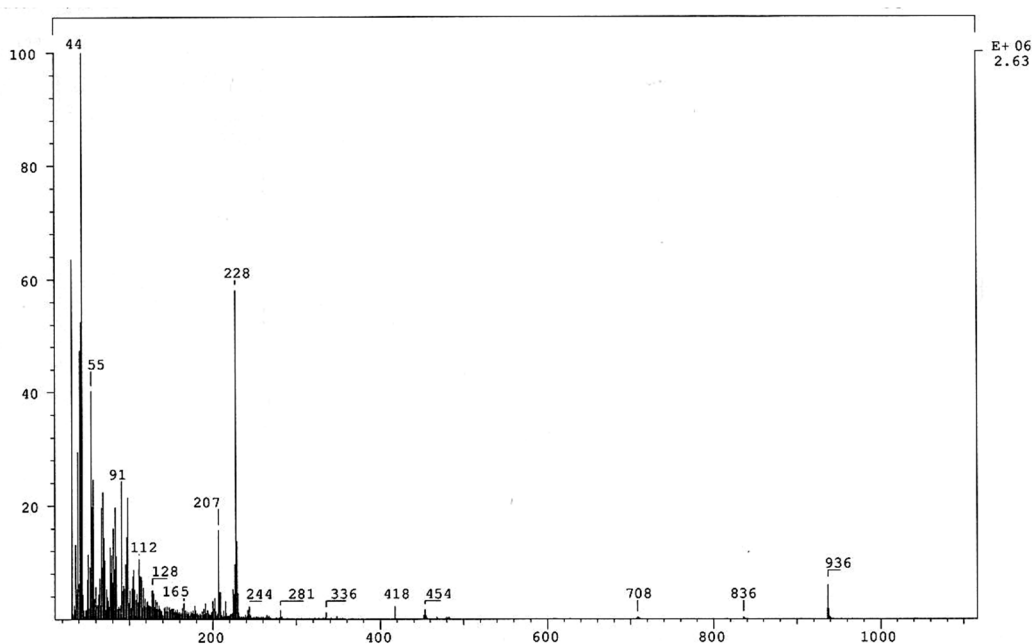


Abbildung 4.4.7: EI- Massenspektrum von **TTSi**, bei einer Temperatur von 350°C. Das Signal bei $m/z=936$ entspricht dem einfach geladenen Molekül.

Die synthetisierten Verbindungen werden im Folgenden in Hinblick auf Ihre Löslichkeit untersucht.

4.5. Untersuchung der Löslichkeit

Um dem Anforderungsprofil von druckbarer Elektronik gerecht zu werden, sind Halbleiter-Lösungen erforderlich, aus denen sich, mit den gängigen Druckverfahren, reproduzierbar homogene Schichten darstellen lassen. Diese Lösungen sollten stabil und in Temperaturbereichen verarbeitbar sein, welche mit flexiblen Substraten vereinbar sind. Beispielsweise lassen sich aus Pentacen (**3**), bei Temperaturen $>150^{\circ}\text{C}$, 0.1%ige Lösungen in 1,2,4-Trichlorbenzol herstellen, mit denen Halbleiterfilme und Transistoren produziert werden konnten^[145]. Jedoch ist dies für den kommerziellen Einsatz unzureichend. Nach dem Druckprozess muss sich das Lösungsmittel zügig und ohne Beschädigung des Substrats sowie der anderen Schichten entfernen lassen, was die Anwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln einschränkt. Da sich die Filmbildungseigenschaften verschiedener Verbindungen voneinander unterscheiden, kann keine absolute Mindestkonzentration für die Prozessierung aus den einzelnen Lösungsmitteln definiert werden. In dieser Arbeit wird eine Löslichkeit von 1 % in Toluol als Richtwert für eine Prozessierung aus Lösung festgelegt. Um die hier synthetisierten Verbindungen qualitativ, in Hinblick auf ihre Löslichkeit, zu vergleichen, wurde die absolute Löslichkeit ermittelt. Dazu wurden die Verbindungen in den Lösungsmitteln Toluol und THF gelöst und folgender Prozedur unterzogen.

Die synthetisierten Verbindungen werden jeweils 1 Stunde in dem entsprechenden Lösungsmittel refluxiert und der Ansatz über Nacht, bei Raumtemperatur, stehen gelassen. Das so erhaltene Zweiphasen-Gemisch wird filtriert und der gelöste Feststoff, nach Entfernen des Lösungsmittels, gravimetrisch bestimmt. Die verwendeten Solventen wurden zuvor destilliert. Abbildung 3.5.1 zeigt die Löslichkeit der synthetisierten Verbindungen **EHO₄-DT**, **DTB-1,3**, **DTB-1,2**, **TTB-1,3,5**, **TTSi** und dem Referenzmaterial Ditetracen (**DT**). Die Auftragung ist logarithmisch in Gewichtsprozent, für die Lösungsmittel Toluol und Tetrahydrofuran.

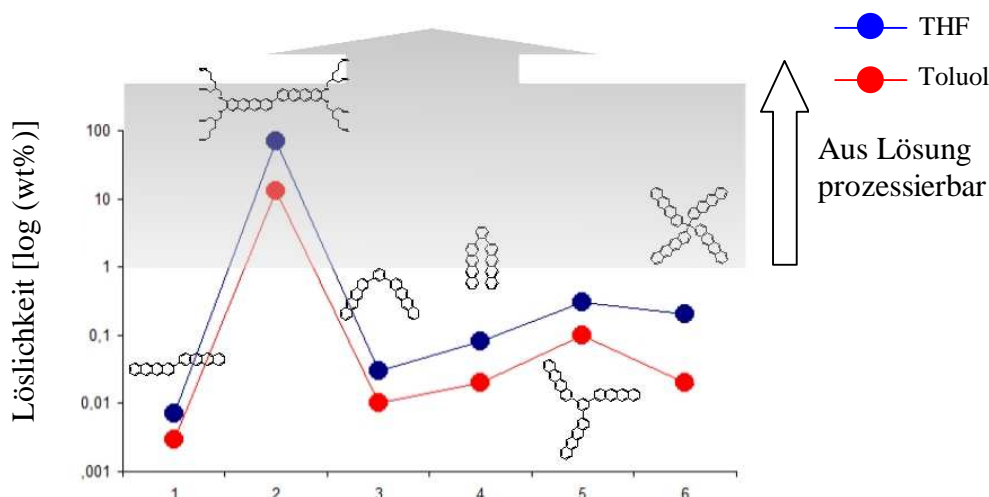


Abbildung 4.5.1: Löslichkeit der synthetisierten Verbindungen in Toluol und Tetrahydrofuran.

In den untersuchten Lösungsmitteln konnte bei allen Verbindungen, die nach Strategie **A**, **B** und **C** synthetisiert wurden, eine gesteigerte Löslichkeit festgestellt werden. Das Einbringen von axialen Seitenketten nach Strategie **A** zeigte dabei den größten Einfluss. Aufgrund der Oxophilie von **EHO₄-DT** wurde die Verbindung bei Raumtemperatur gelöst, filtriert und das Lösungsmittel sofort wieder entfernt. Bei Raumtemperatur liegt die ermittelte Löslichkeit in THF bei 32 wt%. und in Toluol bei 8 wt%. Dies sind sehr gute Werte für die Substanzklasse der Acene. Bei dem kommerziell erhältlichen Precursor-Pentacen 6,13-Bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]pentacen wird eine Löslichkeit in Toluol von 6.57 wt% bei einer Temperatur von 23°C garantiert^[145]. Durch die Orientierung der Tetracen-Gruppen innerhalb des Moleküls kann die Solubilität verbessert werden und ist bei den sternförmigen Derivaten, Strategie **C**, am größten. In THF konnten 0.3 wt% und in Toluol 0.1 wt% **TTB-1,3,5** gelöst werden, was das angestrebte Ziel von 1 wt% nicht erreicht, jedoch eine deutliche Verbesserung gegenüber der Ausgangsverbindung Ditetracen darstellt. Somit eignet sich **EHO₄-DT** als einzige Verbindung für die Prozessierung aus Lösung. **DTB-1,3**, **DTB-1,2**, **TTB-1,3,5**, **TTSi** müssen hierzu aus der Gasphase verarbeitet werden.

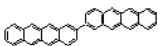
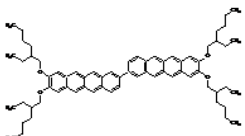
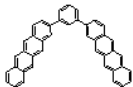
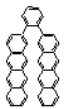
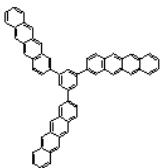
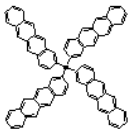
4.6. Untersuchung der elektrischen Eigenschaften Teil 1

Für die Klassifizierung der Bauteileigenschaften eines Halbleiters gilt es nach Möglichkeit, Störgrößen zu minimieren. Die Architektur des Bauteils und die Reinheit des verwendeten Halbleiters sind, wie in Kapitel 1 erläutert, von großer Bedeutung. Die synthetisierten Verbindungen wurden in der Arbeitsgruppe von H. von Seggern, im Fachbereich Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt, weiter aufgereinigt und die relevanten Größen im TFT optimiert und bestimmt. Die Ergebnisse werden diesbezüglich im Folgenden vorgestellt.

4.6.1. Aufreinigung durch Gradientensublimation Teil 1

Die Reinheit der synthetisierten Verbindungen wurde, mit Ausnahme von **EHO₄-DT**, vor ihrer Prozessierung mittels Gradientensublimation verbessert. Das Verfahren ist in Abschnitt 2.2 beschrieben. Als Anhaltspunkt für die Einstellung der jeweiligen Maximaltemperatur am Materialträger wurden die entsprechenden Sublimationstemperaturen aus der Massenspektrometrie herangezogen. Da unter den Bedingungen der Massenspektrometrie bei einem Druck von 10^{-7} mbar verdampft wird, ist die Sublimationstemperatur einer Verbindung während der Gradientensublimation, bei einem Druck von 10^{-2} mbar, entsprechend höher. In Tabelle 4.6.1 sind die Maximaltemperaturen und die erzielte Ausbeute wiedergegeben.

Tabelle 4.6.1: Sublimationstemperaturen sowie bei der Gradientensublimation erzielte Ausbeuten der in Teil 1 synthetisierten Verbindungen.

Verbindung	Struktur	T _{sub} [°C] bei 10 ⁻⁷ mbar	T _{sub} [°C] bei 10 ⁻² mbar	Ausbeute [%]
DT		300°C	390°C	25
EHO₄-DT		350°C	-	-
DTB-1,3		300°C	407°C	43
DTB-1,2		270°C	348°C 380°C	5 0
TTB-1,3,5		400°C	415-420°C	3
TTSi		350°C	-	-

Die von M. Roth^[119] bei der Gradientensublimation von Ditetracen ermittelte Ausbeute von 75 % konnte mit 25 % nicht reproduziert werden. Für die Bestimmung der Ausbeute ist jedoch entscheidend, wie groß man den Rohrbereich wählt, aus der die resublimierte Spezies entnommen wird. Daraus können sich zum Teil erhebliche Abweichungen der Ausbeute ergeben, die diesen Unterschied erklären können. Deshalb sind 25 %, im Vergleich zu den anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen, ein guter Wert. Allgemein nachteilig ist, dass bei den vorgestellten Verbindungen die für die Sublimation notwendigen Temperaturen recht hoch sind. In Kombination mit der langen Verweilzeit in der Apparatur können sich daraus niedrige Ausbeuten ergeben. Dies wird in Abbildung 4.6.2 am Beispiel von **DTB-1,3** veranschaulicht.

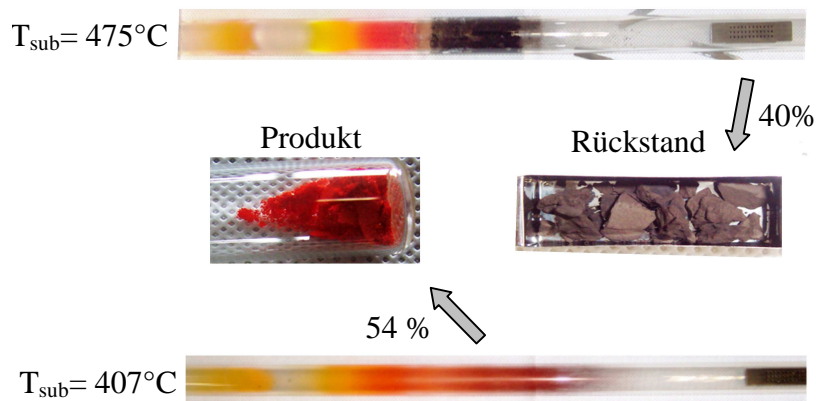


Abbildung 4.6.2: Fraktionsrohr der Gradientensublimation von **DTB-1,3** bei einer Temperatur von 475°C (oben) und 407°C (unten).

Bei einer Temperatur von 407°C können beachtliche 54 % **DTB-1,3** isoliert werden. Dagegen verbleiben bei 475°C 40 % karbonisierte Rückstände im Materialträger, wodurch die Ausbeute niedriger ausfällt. Im Arbeitsdruckbereich der Gradientensublimation liegt die Sublimationstemperatur bei den in Tabelle 4.6.1 aufgeführten Verbindungen, zwischen 80°C und 110°C oberhalb der Sublimationstemperatur, welche im Massenspektrometer maximal durchlaufen wurde. Addiert man diesen Wert auf den Temperaturwert von **TTB-1,3,5** aus der Massenspektrometrie, lässt sich eine Temperatur von 500°C abschätzen. Dies liegt schon im Bereich seiner Zersetzungstemperatur, so dass die Sublimation bei tieferer Temperatur durchgeführt wurde. Die bei 415°C erhaltene Spezies konnte nur mit einer sehr geringen Ausbeute von 3 % separiert werden. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 420°C konnte kein Produkt isoliert werden. Abbildung 4.6.3 zeigt die Resublimations-Rohre bei 415°C und 420°C , die isolierte Produktfraktion sowie den Rückstand.

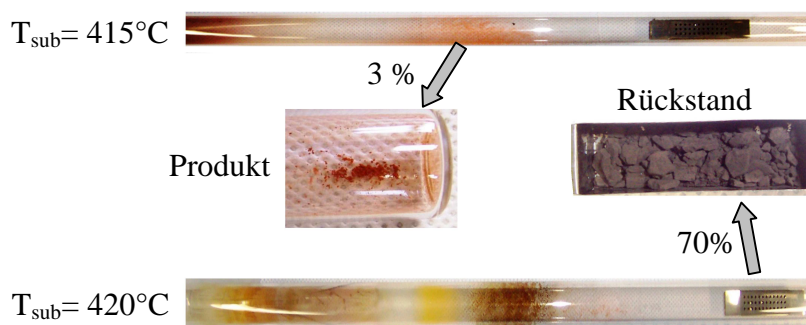


Abbildung 4.6.3: Fraktionsrohr der Gradientensublimation von **TTB-1,3,5** bei einer Temperatur von 415°C (oben) und 420°C (unten).

EHO₄-DT, ebenso **TTSi**, wurden aus diesem Grund nicht sublimiert. Bei **DTB-1,2** scheint die Zersetzungstemperatur durch das sterisch gespannte Molekül, im Vergleich zu den anderen Verbindungen, niedriger zu liegen. Dies könnte die niedrige Ausbeute von 5 %, bei nur 348°C, erklären. Bei einer Sublimationstemperatur von 380°C konnte kein Produkt isoliert werden. Somit ist das Verfahren der Zonensublimation eher für niedermolekulare und wenig empfindliche Substanzen geeignet.

Im folgenden Abschnitt werden die elektronischen Eigenschaften der Substanzen **EHO₄-DT**, **DTB-1,3**, **DTB-1,2**, **TTB-1,3,5** und **TTSi** im Transistor charakterisiert.

4.6.2. Bauteilcharakterisierung Teil 1

Die Herstellung und Vermessung der hier vorgestellten Transistoren wurde unter Inertgas-Atmosphäre (N₂) durchgeführt, um eine oxidative Degradierung der Bauteile, vor oder während des Betriebes, zu vermeiden. Um die idealen Voraussetzungen für das Schichtwachstum des Halbleiters zu schaffen, wurden die synthetisierten Verbindungen in Transistoren mit Bottom-Gate-Architektur verbaut. Zum einen kam der Bottom-Gate-Top-Contact-Transistor zum Einsatz, welcher in Abbildung 4.6.4a schematisiert ist, sowie zum anderen wurde der in Abbildung 4.6.4b dargestellte Bottom-Gate-Bottom-Contact-Aufbau verwendet.

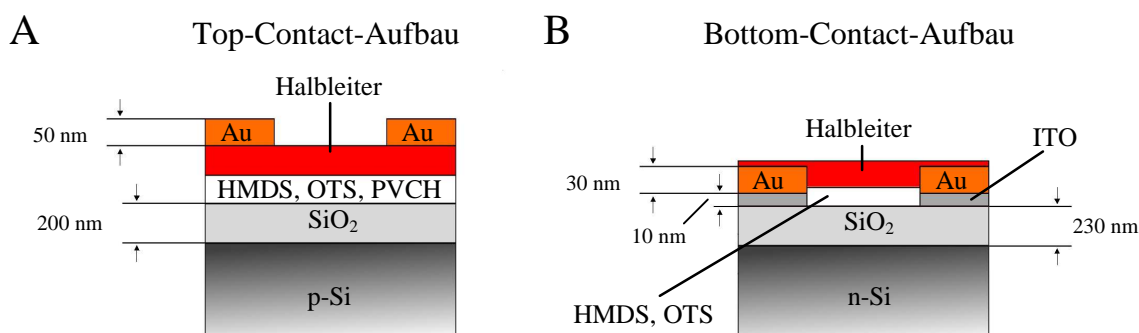


Abbildung 4.6.4: a) Bottom-Gate-Top-Contact-Transistor-Schema.

b) Bottom-Gate-Bottom-Contact-Transistor-Schema.

Aufbau **A** geht von einem p-dotierten Silizium-Gate, mit einer 200 nm starken Schicht SiO₂ als Isolator, aus. Zur Modifizierung der Isolator-Polarität an der Grenzfläche von Isolator und Halbleiter wurde die SiO₂-Oberfläche mit Hexamethyldisiloxan (HMDS) oder Octadecyltrichlorsilan (OTS) behandelt, respektive mit Polyvinylcyclohexan (PVCH) beschichtet. Die Abscheiderate des Halbleiters beträgt 1 Å/s. Source und Drain werden bis zu einer Schichtdicke von 50 nm mit 2 Å/s aus der Gasphase abgeschieden. Dieser Aufbau wurde zur Variation der Substrattemperatur während der Halbleiterabscheidung eingesetzt.

Aufbau **B** wurde auf einem n-dotierten Silizium-Gate, mit 230 ± 10 nm SiO_2 und 30 nm Goldkontakten für Source und Drain, die auf einer 10 nm starken Haftsicht Indium-Zinn-Oxid (ITO) ruhen, realisiert. Zur Modifizierung der Isolator-Polarität an der Grenzfläche Isolator/Halbleiter wurde die SiO_2 -Oberfläche mit Hexamethyldisiloxan (HMDS), Phenethyltrichlorsilan (PhTS), Octadecyldimethylchlorsilan (OMS) oder Octadecyltrichlor-silan (OTS) behandelt. Die Abscheiderate des Halbleiters betrug 1 \AA/s auf ein ungeheiztes Substrat. Dieser Aufbau fand Verwendung, um bei einer Verbindung die Variation der Kanallängen L und Kanalbreiten W zu untersuchen. Für die Herstellung der Halbleiterschichten wurden einerseits die Verbindungen **DTB-1,3**, **DTB-1,2**, und **TTB-1,3,5** aus der Gasphase und andererseits die Verbindungen **EHO4-DT** und **TTSi** aus Lösung prozessiert. Die Ladungsträgermobilität und Verlustspannung wird aus dem Sättigungsbereich der Transferkennlinie bestimmt. Da der Fokus dieser Arbeit auf der Modifikation der Basisverbindung **DT** liegt, werden im Folgenden nur die Ergebnisse und Bedingungen vorgestellt, bei denen die höchsten Ladungsträgermobilitäten μ erreicht wurden.

Ditetracen (DT):

Das aus der Gradientensublimation gewonnene Ditetracen wurde in Bottom-Gate-Bottom-Contact-Architektur (**B**), auf eine mit OMS behandelte SiO_2 -Oberfläche, bei einer Substrattemperatur von 140°C verarbeitet. Zur Messung der Ausgangscharakteristik (Abbildung 4.6.5 links) wurde die Drain/Source-Potential U_D , bei konstanter Gate-Spannung U_G , in -1 V -Schritten gesenkt und der dabei fließende Strom I_D gemessen. Dieser Vorgang wurde für fünf Gate-Spannungen $U_G = 0 \text{ V}$, -5 V , -10 V , -15 V und -20 V wiederholt. Die entsprechenden Beziehungen sind in Abbildung 4.6.5 (links) abgebildet. Für die Bestimmung der Transfercharakteristik wurde I_D , bei konstantem U_D , gemessen, während die Gate-Spannung U_G in -1 V -Schritten verändert wurde. Repräsentative Kennlinien für fünf verschiedene $U_D = 0 \text{ V}$, -5 V , -10 V , -15 V und -20 V sind in Abbildung 4.6.5 (rechts) dargestellt.

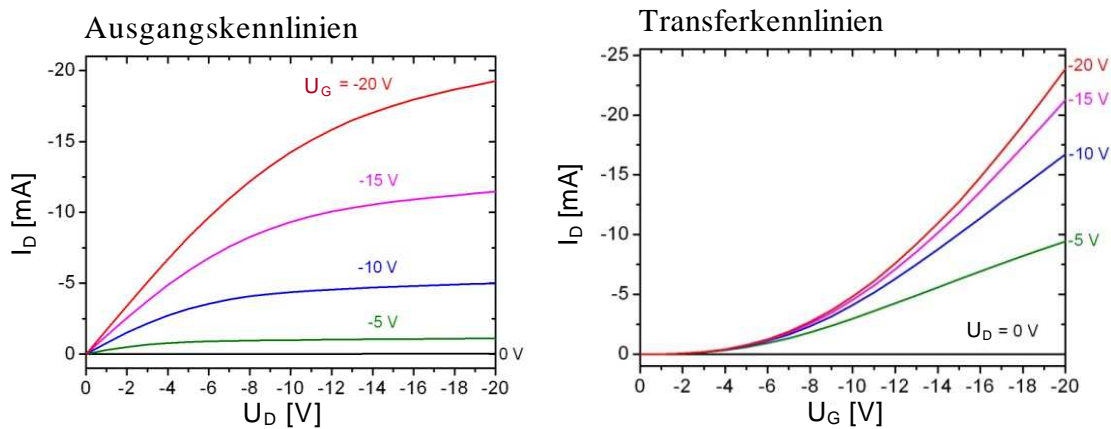


Abbildung 4.6.5: Links, Ausgangskennlinienschar und rechts, Transferkennlinienschar für Ditetracen (**DT**) in Top-Contact-Bauweise (**A**). ($W = 20 \text{ nm}$, $L = 7 \text{ }\mu\text{m}$, $C_i = 14.7 \text{ nF/cm}^2$).

Unter diesen Bedingungen konnte eine Lochmobilität μ_h von bis zu $0.65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und eine Verlustspannung $U_{th} = -2 \text{ V}$, bei einer angelegten Spannung von $U_D = -20\text{V}$, bestimmt werden. Das On/Off-Verhältnis liegt oberhalb von 10^6 .

Tetra-2-ethylhexyl-1-oxy-ditetracen (**EHO₄-DT**)

Das aus der Synthese erhaltene **EHO₄-DT** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung in eine 0.97 wt% Toluol-Lösung überführt. Das Material konnte durch Schleuderbeschichtung (1500 U/min für 15 s) auf ein PhTS behandeltes Bottom-Contact-Substrat (**B**), mit einer Kanallänge von $20 \mu\text{m}$, aufgebracht werden. Zur Entfernung des Lösungsmittels erfolgte eine Temperaturbehandlung des Bauteiles für 15 Minuten, bei 140°C unter Stickstoff-Atmosphäre. Wie aus Abbildung 4.6.6 ersichtlich ist, konnte unter diesen Bedingungen ein inhomogener Film mit einer Schichtdicke von 30 nm und einer Unebenheit von 9 nm hergestellt werden. Abbildung 3.6.6 zeigt eine Aufnahme der Filmtopographie mittels AFM (Atomic-Force-Microscopy).

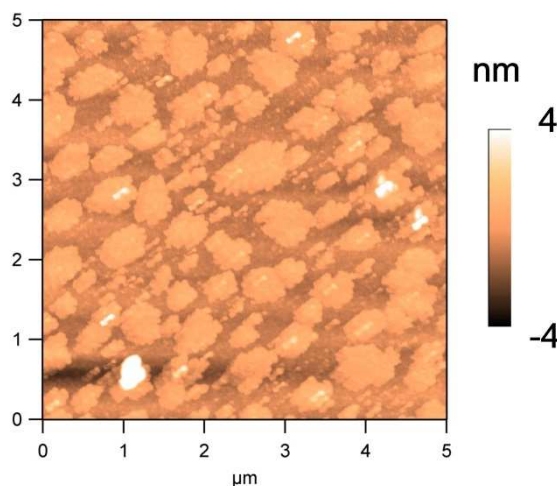


Abbildung 4.6.6: AFM-Aufnahme eines **EHO₄-DT**-Films auf PhTS/SiO₂, welcher durch Schleuderbeschichtung einer 0.97 wt% Lösung in Toluol und 15 min Tempern bei $T = 140^\circ\text{C}$ hergestellt wurde.

Eine repräsentative Ausgangs- und Transfercharakteristik des so hergestellten **EHO₄-DT-TFT** sind in Abbildung 4.6.7 dargestellt.

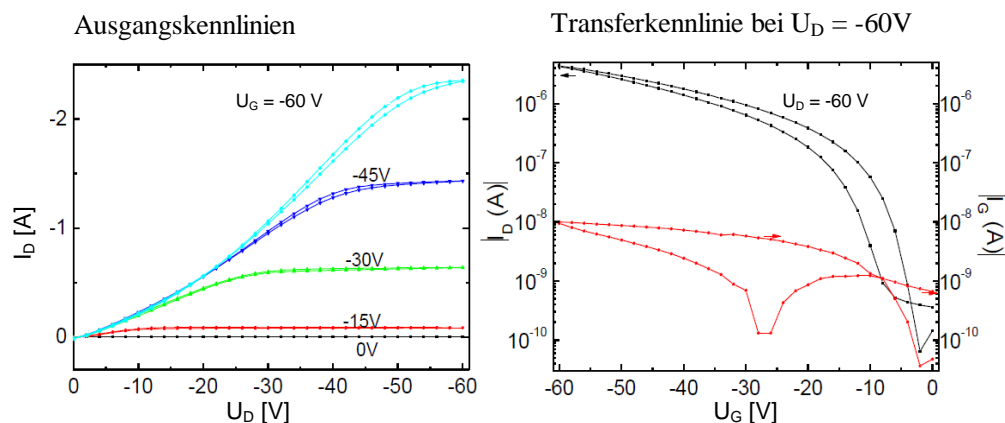


Abbildung 4.6.7: Links, Ausgangskennlinienschar und rechts, Transferkennlinie bei $U_D = -60$ V, für Tetra(2-ethylhexyl-1-oxy)ditetracen (**EHO4-DT**) im Transistor mit Bottom-Contact-Bauweise. ($W = 10$ mm, $L = 20\mu\text{m}$, $C_i = 14.7$ nF/cm²).

Bei einem Potential $U_D = -60$ V liegt die ermittelte Ladungsträgermobilität μ für den Lochtransport bei $4.8 \cdot 10^{-4}$ cm²/Vs und die Schwellspannung bei $U_{th} = -6.5$ V. Die Ladungsträgermobilität ist um drei Größenordnungen kleiner als beim Referenzmaterial **DT**. Die Ursache ist an dieser Stelle unklar. Eine detailliertere Betrachtung der Oberfläche wurde daher mittels Kleinwinkel-Röntgendiffraktometrie in Bragg-Brenato-Geometrie durchgeführt. Abbildung 4.6.8 zeigt das entsprechende Diffraktogramm.

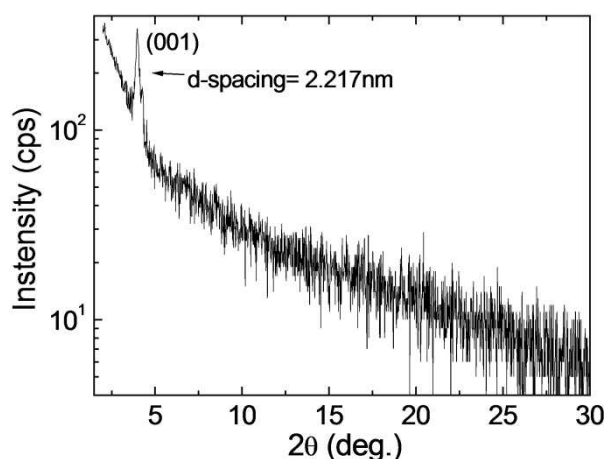


Abbildung 4.6.8: Röntgendiffraktogramm in Θ - 2Θ -Anordnung eines **EHO4-DT**-Filmes, welcher unter den Prozessierungsbedingungen des vermessenen Transistors hergestellt wurde.

In dem gezeigten Diffraktogramm erkennt man eine konstruktive Interferenz bei $2\Theta \sim 4^\circ$, welche aus der Beugung an der 001-Netzebene resultiert. Nach der Bragg-Gleichung kann der Abstand der Gitterebenen auf 2.217 nm berechnet werden. Dies ist im Vergleich zu der Moleküllänge entlang des Ditetracen-Rückgrats (2.5-3 nm, je nach Orientierung der Alkyl-Reste) ein kleiner Wert und könnte ein Indiz für eine Anordnung der **EHO4-DT**-Moleküle in der Halbleiterphase sein, bei der das Molekül-Rückgrat senkrecht zur Substratoberfläche

orientiert ist. Das restliche Diffraktogramm zeigt die diffuse Streuung eines isotropen Stoffs und könnte damit die geringe Ladungsträgermobilität erklären.

1,3-Ditetracen-2-ylbenzol (DTB-1,3)

Das zweifach Gradienten-sublimierte **DTB-1,3** wurde in Bottom-Gate-Bottom-Contact-Architektur (**B**), mit 1 \AA/s auf eine mit HMDS-behandelter SiO_2 -Oberfläche, bei Raumtemperatur verarbeitet. Für eine Kanallänge $L = 20 \text{ \mu m}$ sind in Abbildung 4.6.9 repräsentative Ausgangs- und Transferkennlinien des **DTB-1,3**-TFT dargestellt.

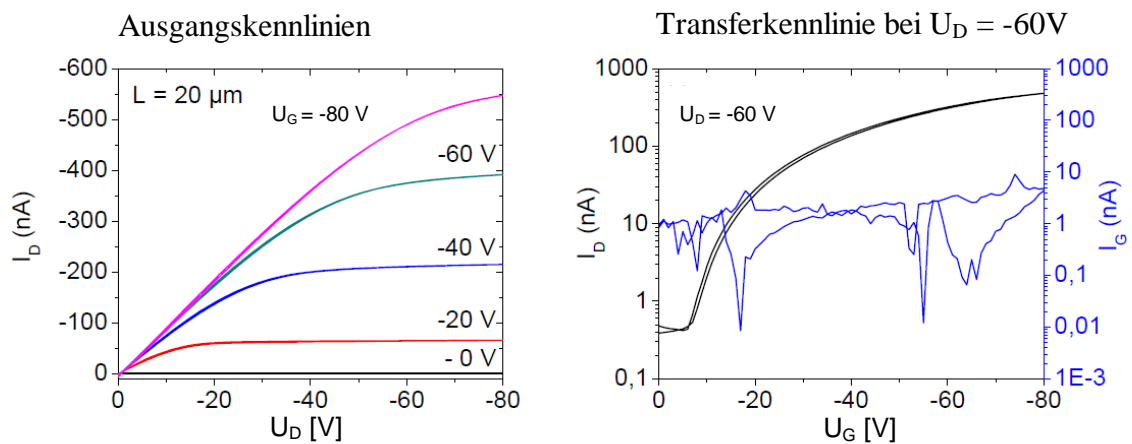


Abbildung 4.6.9: Links, Ausgangskennlinienschar und rechts, die Transferkennlinie, inkl. Gate-Leckstrom, für $U_D = -60 \text{ V}$ von 1,3-Ditetracen-2-ylbenzol (**DTB-1,3**), für einen Transistor in Bottom-Contact-Bauweise. ($W = 10 \text{ mm}$, $L = 20 \text{ \mu m}$, $C_i = 14.7 \text{ nF/cm}^2$).

Aus den Transferkennlinien des untersuchten Transistors kann bei einem Potential von $U_D = -60 \text{ V}$ eine Lochmobilität von $2.59 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}$, eine Schwellspannung $U_{th} = -4.14 \text{ V}$ und ein On/Off-Verhältnis von 10^4 bestimmt werden. Die Ladungsträgermobilität von **DTB-1,3** liegt damit vier Größenordnungen unterhalb der Referenz **DT**. Auch das von M. Roth^[119] synthetisierte 1,4-Ditetracen-2-ylbenzol (**DTB**), siehe Abbildung 4.6.10, erreicht mit gemessenen $0.11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ deutlich höhere Mobilitäten.

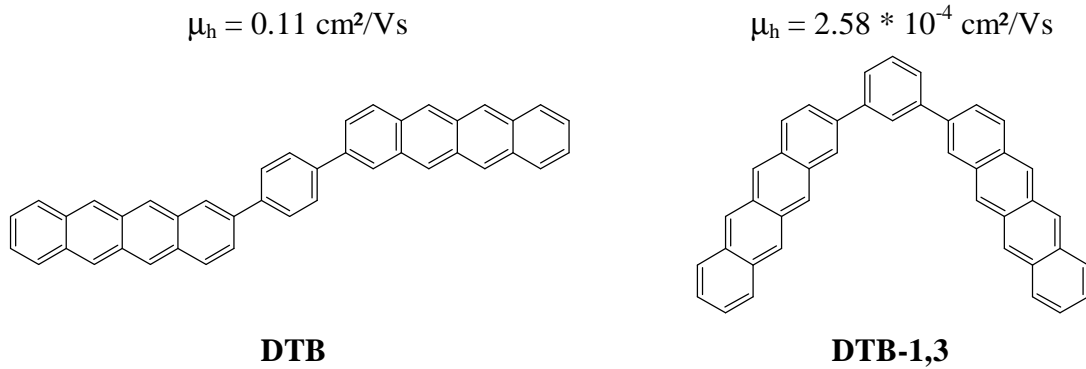


Abbildung 4.6.10: Strukturformeln von **DTB-1,3** und dem von M. Roth^[119] synthetisierten 1,4-Ditetracen-2-ylbenzol (**DTB**).

Eine Erhöhung der Substrattemperatur während der Prozessierung brachte keine Veränderung der Transistor-Charakteristik. Die Ursache des eingeschränkten Ladungstransports könnte auf die Molekül-Anordnung innerhalb der Halbleiterphase zurückzuführen sein. Dort müssen sich die Ladungsträger von Molekül zu Molekül bewegen und benötigen eine ausgeprägte zwischenmolekulare π - π -Überlappung. Im Fall von **DTB** sind die Tetracen-Reste im Winkel von 180° zueinander angeordnet, bei **DTB-1,3** beträgt dieser Winkel hingegen 120° . Daraus könnte eine andere, sich auf den Ladungstransport negativ auswirkende, Molekülpackung resultieren.

1,2-Ditetracen-2-ylbenzol (**DTB-1,2**)

Das aus der Gradientensublimation gewonnene **DTB-1,2** wurde in Bottom-Gate-Bottom-Contact-Architektur (**B**), mit 1 \AA/s auf eine mit HMDS behandelte SiO_2 -Oberfläche, bei Raumtemperatur aufgedampft. Für eine Kanallänge von $L = 20 \text{ }\mu\text{m}$ sind in Abbildung 4.6.11 repräsentative Ausgangs- und Transfercharakteristiken des **DTB-1,2**-TFT dargestellt.

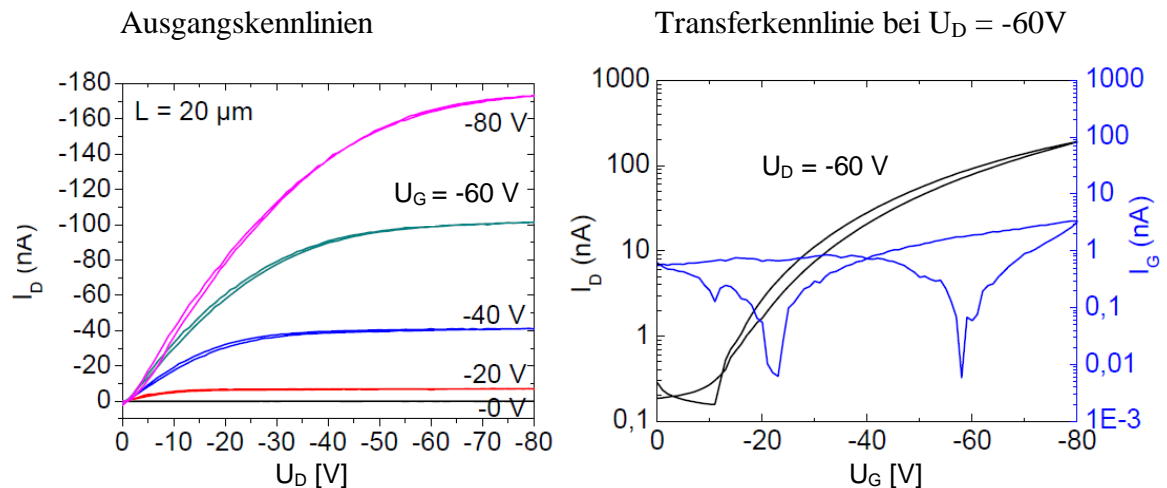


Abbildung 4.6.11: Links, Ausgangskennlinienschar und rechts, Transferkennlinie für $U_D = -60$ V, inkl. Gate-Leckstrom, von 1,2-Ditetracen-2-ylbenzol (**DTB-1,2**), für einen Transistor in Bottom-Contact-Bauweise. ($W = 10$ nm, $L = 20 \mu\text{m}$, $C_i = 14.7 \text{ nF/cm}^2$).

Bei einem Potential von $U_D = -60$ V, kann aus der erhaltenen Transferkennlinie eine Lochmobilität von $9,84 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und eine Schwellspannung $U_{th} = -12.87$ V bestimmt werden. Auch hier ist die erreichte Beweglichkeit im Vergleich zur Referenz^[119] und **DTB-1,2** sehr gering.

1,3,5-Tritetracen-2-ylbenzol (TTB-1,3,5)

Da die Solubilität von **TTB-1,3,5** für die Prozessierung aus Lösung unzureichend war, wurde die Substanz via PVD prozessiert. Die Verbindung konnte nach erfolgter Gradientensublimation in Bottom-Gate-Bottom-Contact-Architektur (**B**), mit 1 Å/s , auf eine mit HMDS behandelte SiO_2 -Oberfläche, bei Raumtemperatur aufgebracht werden. Abbildung 4.6.12 zeigt repräsentative Ausgangs- und Transferkennlinien des **TTB-1,3,5**-TFT mit einer Kanallänge $L = 20 \mu\text{m}$.

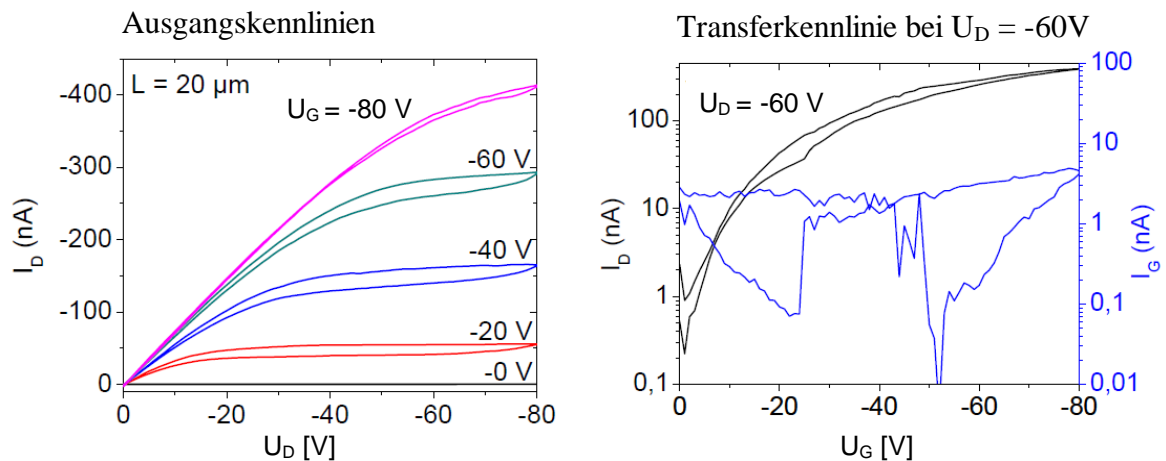


Abbildung 4.6.12: Links, Ausgangskennlinienschar und rechts, Transferkennlinie für $U_D = -60$ V, inkl. Gate-Leckstrom, von 1,3,5-Tritetracen-2-ylbenzol (**TTB-1,3,5**), für einen Transistor in Bottom-Contact-Bauweise. ($W = 10$ nm, $L = 20\mu\text{m}$, $C_i = 14.7$ nF/cm²).

Bei einer Spannung $U_D = -60$ V, kann aus der erhaltenen Transferkennlinie eine Lochmobilität von $1,8 \times 10^{-5}$ cm²/Vs und eine Verlustspannung $U_{th} = -0.2$ V bestimmt werden. Auch hier scheint der Ladungstransport, wie bei **DTB-1,3** und wahrscheinlich auch bei **DTB-1,2**, die limitierende Größe zu sein.

Tetratetracen-2-ylsilan (**TTSi**)

Von dem synthetisch gewonnenen **TTSi** wurden direkt konzentrierte Lösungen in Toluol, Tetrahydrofuran und Chloroform hergestellt und via Schleuderbeschichtung auf eine SiO₂ Oberfläche aufgebracht. Abbildung 4.6.13 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der entstandenen Filme.

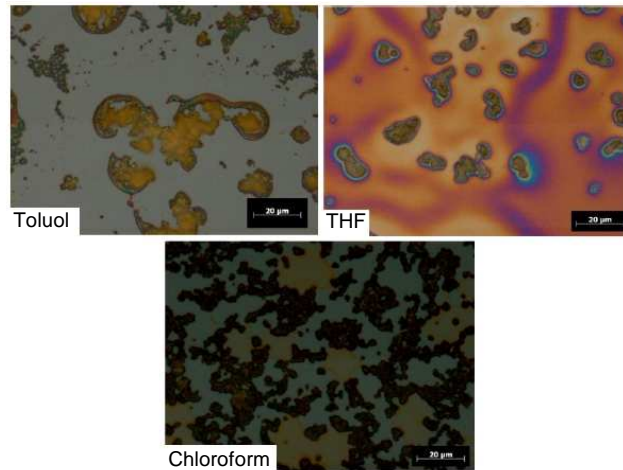


Abbildung 4.6.13: Lichtmikroskopische Aufnahmen von **TTSi** auf Si/SiO₂, nach Schleuderbeschichtung von konzentrierten Lösungen in Toluol, Tetrahydrofuran und Chloroform.

Man erkennt sofort, dass die Benetzung der Oberflächen bei den untersuchten Solventen unvollständig ist. Zum einen führt die eingeschränkte Löslichkeit von **TTSi** zu sehr dünnen Filmen, zum anderen erfolgte die Beschichtung auf die unbehandelte SiO₂-Oberfläche. Im Vergleich lieferte die Verarbeitung aus THF, mit einer Benetzung von etwa 85 % und einer Defektdimension von 5-15 µm, die geringsten Unregelmäßigkeiten. Die Polarität der Isolatoroberfläche lässt sich durch Funktionalisierung modifizieren^[124], die Filmbildung kann auch durch ein alternatives Beschichtungsverfahren beeinflusst werden. Aus diesem Grund, wird die THF-Lösung durch das alternative „Drop-Casting“-Verfahren erneut prozessiert. Abbildung 4.6.14 zeigt die entsprechenden lichtmikroskopischen Aufnahmen eines HMDS und eines OTS-behandelten Si/SiO₂-Substrats in Bottom-Contact-Architektur durch „Drop-Casting“.

HMDS

OTS

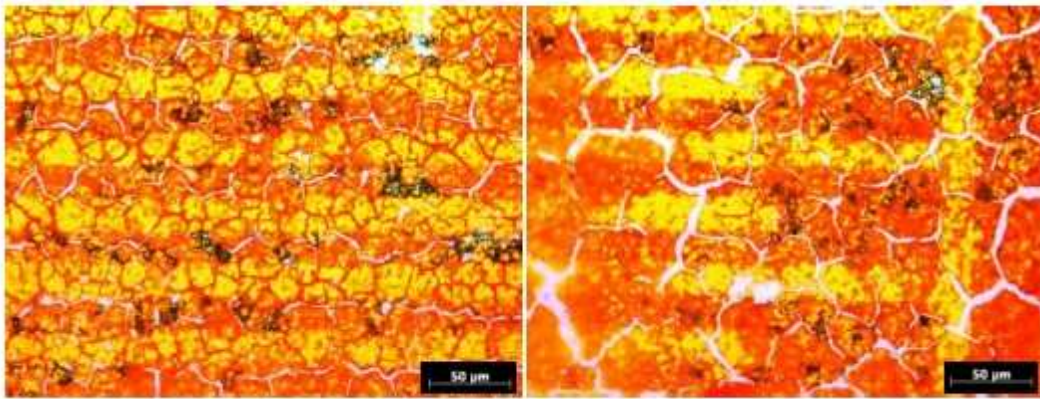
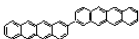
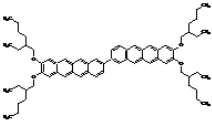
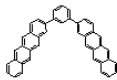

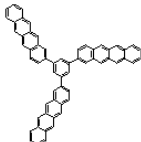
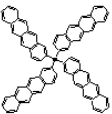


Abbildung 4.6.14: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Substraten, die durch „Drop-Casting“ einer konzentrierten **TTSi** - Lösung in THF hergestellt wurden. Links im Bild, ein HMDS behandeltes Si/SiO₂-Substrat und rechts, ein OTS behandeltes Si/SiO₂-Substrat.

Ersichtlich ist die lamellare Architektur der Source- und Drain-Elektroden mit einer Kanallänge von 20 μm . Weiterhin sieht man die Rissbildung, welche durch das Entfernen des Lösungsmittels hervorgerufen wurde. Bei den schwarzen Inseln beider Proben, könnte es sich um Ansammlungen von Verunreinigungen handeln, da die Verbindung nicht Gradienten-sublimiert oder chromatographisch aufgereinigt wurde. Es könnte sich allerdings ebenfalls um aus der Ebene herausstehende Kristalle handeln. So konnte aus **TTSi** kein intakter Transistor zur Ermittlung der Bauteileigenschaften hergestellt werden. In Tabelle 4.6.15 sind die erreichten Werte für die Gesamtausbeute (Synthese und Aufreinigung), die Lochmobilität μ_h und die entsprechende Schwellspannung U_{th} zusammengefasst. In Abbildung 4.6.16 werden die Verbindungen bezüglich ihrer Ladungsträgermobilitäten graphisch gegenübergestellt.

Tabelle 4.6.15: Lochmobilität μ_h , Schwellspannung U_h und Gesamtausbeute aus Synthese und Aufreinigung der untersuchten Verbindungen.

Verbindung	Struktur	μ_h [cm ² /Vs]	V_{th} [V]	Ausbeute [%]
DT		0.54 ^[119]	-1.5 ^[119]	8.8 ^[119]
EHO₄-DT		4.8*10 ⁻⁴	-6.5	11
DTB-1,3		2.6*10 ⁻⁵	-4.2	20
DTB-1,2		9.8*10 ⁻⁶	-12.9	1.6
TTB-1,3,5		1.8*10 ⁻⁵	-0.2	0.5
TTSi		-	-	(25) [*]

* Ausbeute nach Synthese

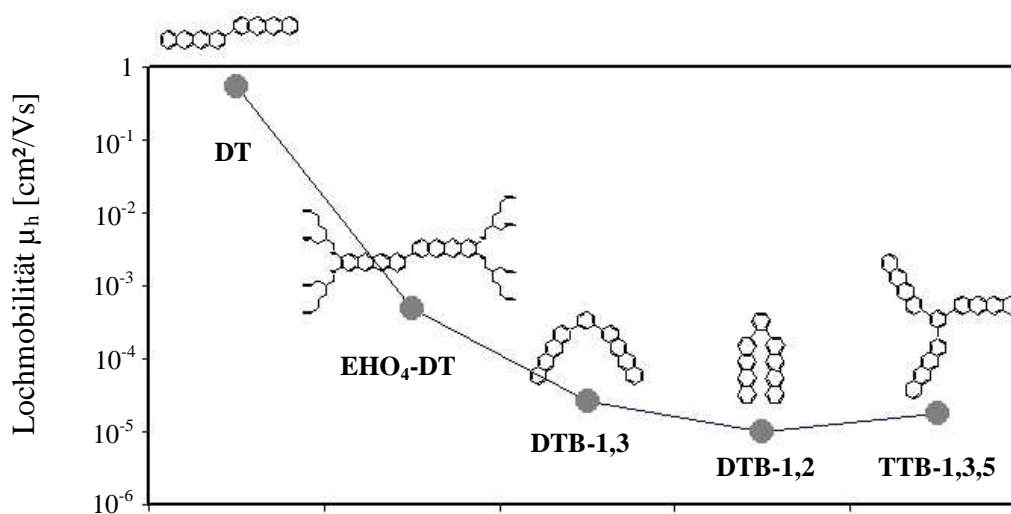


Abbildung 4.6.16: Lochmobilität μ_h der im Transistor untersuchten Halbleiter im Vergleich.

Nach Abbildung 4.6.16 resultiert aus allen untersuchten Strategien zur Steigerung der Solubilität, **A**, **B** und **C**, eine deutliche Verminderung der Ladungsträgermobilität. Da alle Verbindungen konjugierte π -Systeme besitzen, könnte der Sprung eines Ladungsträgers zu einem anderen Molekül innerhalb der Halbleiterphase der begrenzende Faktor sein. Strategie **B**, mit den Verbindungen **DTB-1,3** und **DTB-1,2**, liefert im Vergleich die schlechtesten Ergebnisse. Demnach wirkt sich das Winkeln der Ditetracen-Längsachse sehr negativ auf die zwischenmolekulare π - π -Überlappung innerhalb der Halbleiterphase aus.

Grundsätzlich bietet Strategie **C**, mit **TTB-1,3,5**, durch die planare Molekülgeometrie die beste Voraussetzung für ein Übereinanderstapeln der Moleküle. Um einen guten Ladungstransport zu gewährleisten muss aus der Molekülpackung jedoch auch eine große π - π -Überlappung in Stromrichtung resultieren. Stapeln die Moleküle allerdings flächig auf der Isolatorschicht, wäre der Stromfluss von Stapel zu Stapel entlang der Isolatoroberfläche sehr gering und der Ladungstransport insgesamt gehemmt. Eine weitere, nicht zu unterschätzende Komponente, nämlich die erzielbare Reinheit einer Verbindung, fließt ebenfalls mit ein. Auf der einen Seite konnte **TTB-1,3,5** aufgrund der geringen Löslichkeit nicht chromatographisch gereinigt werden, auf der anderen Seite lag die Sublimationstemperatur während der Gradientensublimation im Bereich der Zersetzungstemperatur. Daher ist nicht auszuschließen, dass die isolierte Substanz Verunreinigungen enthielt und die Leistungsfähigkeit des vermessenen Transistors durch Ladungsträgerfallen herabgesetzt war. Diese Substanzeigenschaften spiegeln sich auch in einer niedrigen Gesamtausbeute von nur 0.5 % wieder und sind die Ursache für den Verzicht, **TTSi** aus der Gasphase zu verarbeiten. Strategie **A** führte mit **EHO₄-DT** als einzige zu einem nass prozessierbaren System. Auch wenn die gemessene Ladungsträgermobilität der Referenz um drei Größenordnungen unterlegen ist, zeigte sie, im Vergleich zu den anderen Verbindungen, das beste Ergebnis.

5. Steigerung der Elektronenleitfähigkeit am Ditetracen

Im Grundlagenteil dieser Arbeit wurde der Einfluss der Akzeptor-Substitution an Acenen und deren Auswirkung auf die energetische Lage der Molekülorbitale am Beispiel von Perfluoropentacen (**32**) veranschaulicht^[101]. Fluor ist dabei oftmals der verwendete Substituent^[146,147,148]. Mit dem Ziel, die n-leitenden Eigenschaften von Ditetracen zu optimieren, sollen Derivate dieser Verbindung mit unterschiedlichem Fluorierungsgrad synthetisiert werden. Abbildung 5.1 zeigt drei Ditetracen-Derivate mit 2, 4 und 8 Fluoratomen, die später Ausgangspunkt für die Untersuchungen ihrer elektrischen Eigenschaften sein sollen.

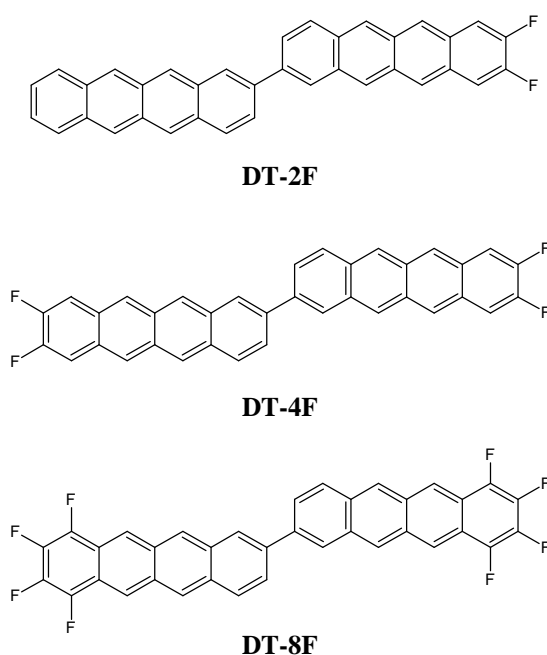


Abbildung 5.1: Ditetracen-Derivate mit unterschiedlichem Fluorierungsgrad.

5.1. Synthese von Fluor-funktionalisierten Ditetracenen

5.1.1. Synthesestrategien zur Darstellung terminal Fluor-funktionalisierter Ditetracene

Bei den Verbindungen **DT-4F** und **DT-8F** gelten aufgrund ihrer Symmetrie die synthetischen Überlegungen zu **EHO₄-DT** und können somit, den Synthesepfaden in Abbildung 4.2.1 entlehnt, aus **BrBCB** und zwei- bzw. vierfach fluorierten **EN**-Derivaten gewonnen werden. Im Gegensatz zu **DT-4F** und **DT-8F** ist **DT-2F** nicht symmetrisch. Daraus folgt, dass beide terminalen Positionen des Ditetracens selektiv aufgebaut werden müssen. Über die Schlüsselverbindung **BisBCB** kann dies nicht gelingen, da die Diels-Alder-Zyklisierung weder selektiv ist, noch sequenziell gefahren werden kann. Genauso ist die Homokupplung nach YAMAMOTO^[120] ungeeignet, so dass hier eine alternative Reaktion, wie die Hetero-Kupplung nach SUZUKI^[126], angewendet werden muss. Hierfür sind die zwei unterschiedlich funktionalisierten Tetracen-Bausteine **X1** und **Y1** in Abbildung 5.1.1 notwendig. **Y1** ist im Hinblick auf die Transmetallierung als Boronsäureester vorbereitet, **X1** für die oxidative Addition als Halogenid. Beide Verbindungen lassen sich über eine Retrodehydratisierung zu **X2** und **Y2** und weiterhin, mittels Retro-Diels-Alder, zu unterschiedlichen **BCB**- und **EN**-Derivaten zerlegen. Somit lässt sich **DT-2F** über 6 Stufen aus den Edukten **DF-EN**, **EN**, **BrBCB** und **PinBCB** herstellen. Alternativ könnte **Y1** direkt aus Bromdihydrotetracen palladiumkatalysiert, mit Bis(pinakolato)diboron, dargestellt werden. Dieses Reagenz ist jedoch recht teuer, so dass die Borolan-Gruppe durch Substitution an einer Lithium-aktivierten Spezies erfolgt. Bromdihydrotetracen kann nicht direkt lithiiert werden, da sich primär das Naphthyl-Anion bildet und es nicht zum Halogenmetallaustausch kommt. Gleichermäßen misslingt die Lithiierung auf der Vorstufe Bromepoxytetracen, da die Epoxy-Brücke basisch geöffnet wird. Daher wird die Borolan-Gruppe auf der Stufe des **BrBCB** eingeführt.

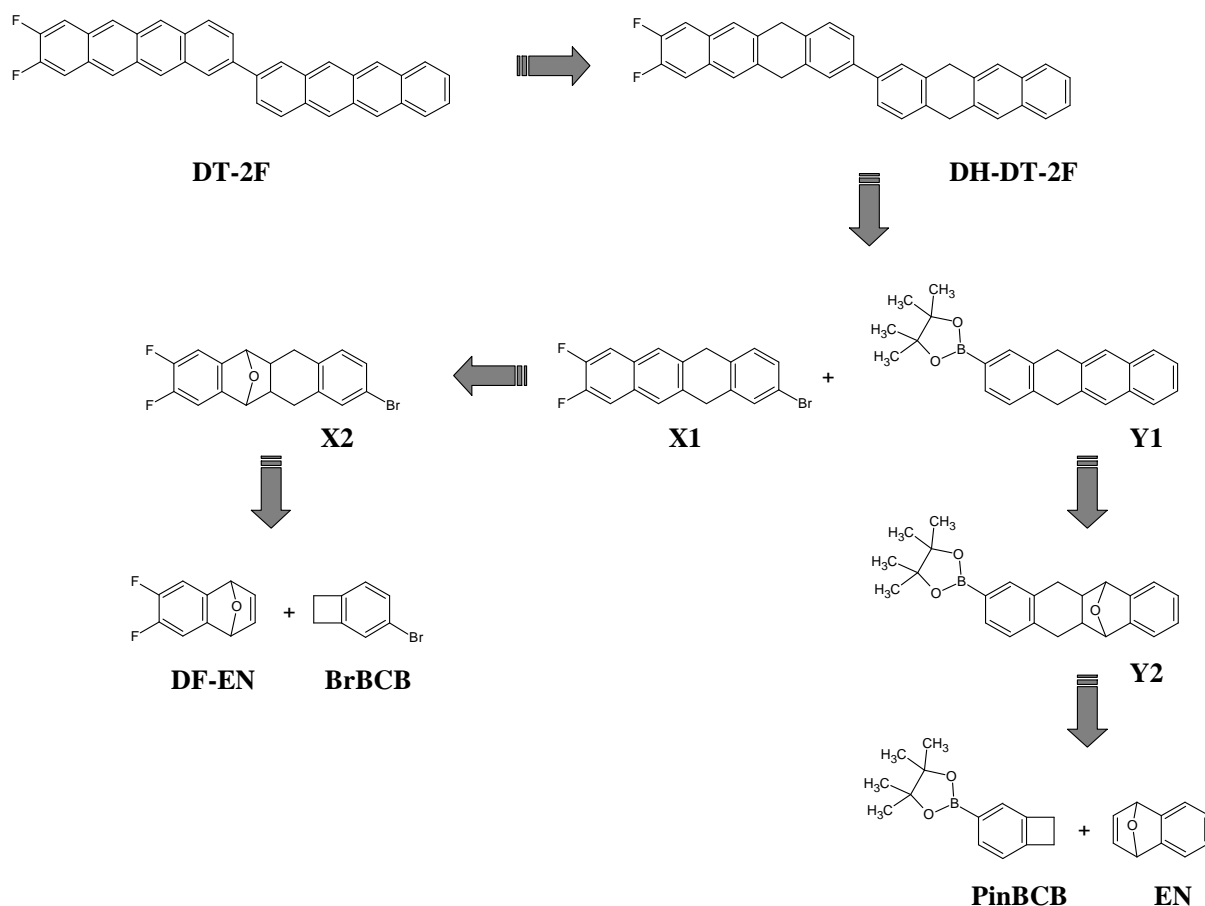


Abbildung 5.1.1: Retrosynthetische Betrachtung von **DT-2F**.

DT-4F kann entweder über zwei Stufen aus **X1** via Homokupplung und anschließender Dehydrierung, oder über drei Stufen aus **BisBCB** und **DF-EN**, in Anlehnung an die Synthese von **EHO₄-DT**, dargestellt werden. Da für die Synthese von **DT-8F** kein zu **X1** äquivalentes Homokupplungsreagenz zur Verfügung steht, bzw. erst synthetisiert werden muss, kann die Synthese über **BisBCB** und Tetrafluorepoxynaphthalen (**TF-EN**) in wenigen Synthesestufen erreicht werden.

5.1.2. Synthese der Basisverbindungen Teil 4

2,3-Dihydro-1,4-epoxynaphthalene (EN):

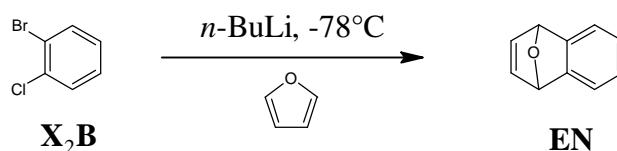


Abbildung 5.1.2: Darstellung von EN.

EN lässt sich in einer Stufe aus 1-2-halogenierten Benzolen (X_2B) gewinnen. Im ersten Teilschritt der Reaktion erfolgt ein Halogenmetallausaustausch am Brom-substituierten Kohlenstoff, mit 1 Äq. $n\text{-BuLi}$, bei tiefen Temperaturen. Beim Erwärmen eliminiert Lithiumchlorid unter Arin-Bildung, welches *insitu* nach einer Diels-Alder-Zykloaddition, mit einem Überschuss an Furan, zum EN weiterreagiert. Wie bei der Darstellung von $\text{EHO}_4\text{-EN}$ wird die ebenfalls mögliche 2+2-Zykloaddition zwischen zwei Arinen mit einem Überschuss Furan (20:1) unterbunden. Das Produkt wird i.V. bei einem Druck von 10^{-2} mbar und einer Sumpftemperatur von 130°C destilliert. Abbildung 5.1.3 zeigt ein Protonenspektrum der in 75 % Ausbeute isolierten Verbindung.

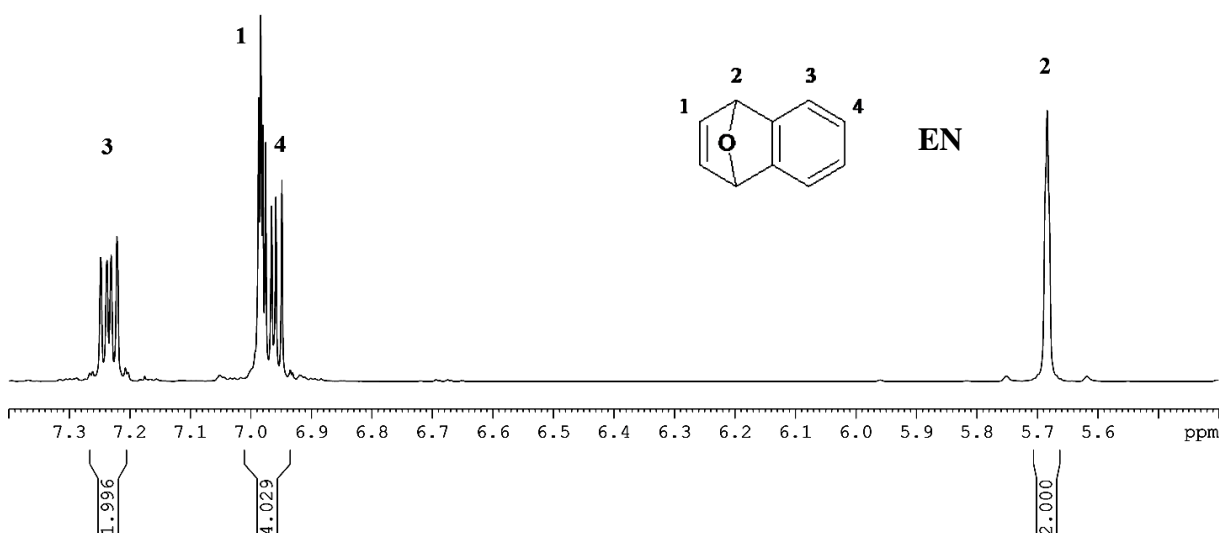


Abbildung 5.1.3: ^1H -NMR-Spektrum von 2,3-Dihydro-1,4-epoxynaphthalen (EN).

7,8-Difluor-2,3-dihydro-1,4-epoxynaphthalen (DF-EN):

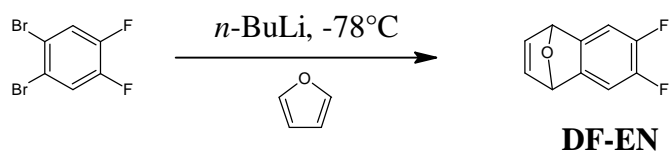


Abbildung 5.1.4: Darstellung von **DF-EN**.

Die Herstellung von **DF-EN** gleicht der zuvor beschriebenen Darstellung von **EN**. Ausgangsverbindung ist jedoch hier 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol. Man erhält **DF-EN** mit 77 % Ausbeute. Abbildung 5.1.5 zeigt das Protonenspektrum der Verbindung.

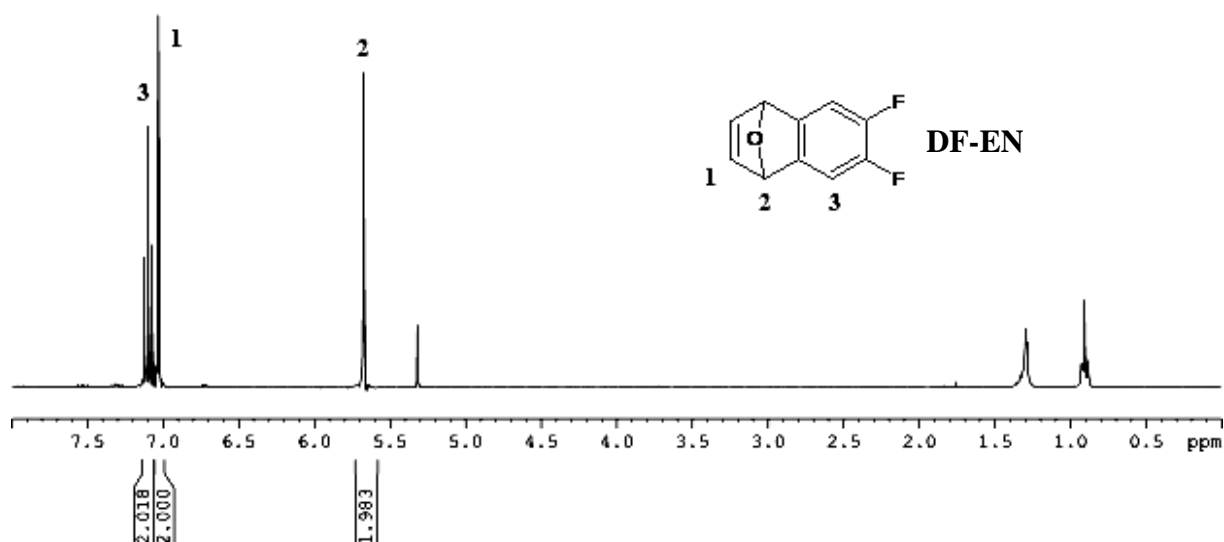


Abbildung 5.1.5: ^1H -NMR-Spektrum von **DF-EN** in CDCl_3 .

2,3-Dihydro-1,4-epoxy-6,7,8,9-tetrafluornaphthalen (TF-EN):

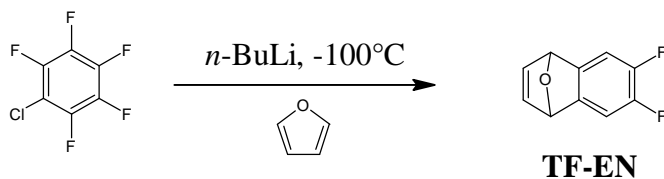


Abbildung 5.1.6: Darstellung von **TF-EN**.

Auch hier verläuft die Zyklisierung zu **TF-EN** über ein Arin, welches auch 1-Chlor-2,3,4,5,6-pentafluorbenzol mit einem Äquivalent *n*-BuLi über einen Halogenmetall austausch und anschließender Eliminierung generiert wird. Um die Selektivität zwischen Fluor und Chlor zu steigern, wird die Reaktion bei -100°C durchgeführt. Das Rohprodukt wird absorptiv über Kieselgel filtriert. Die Ausbeute beträgt 79 %. Abbildung 5.1.7 zeigt ein Protonen-Spektrum von **TF-EN**.

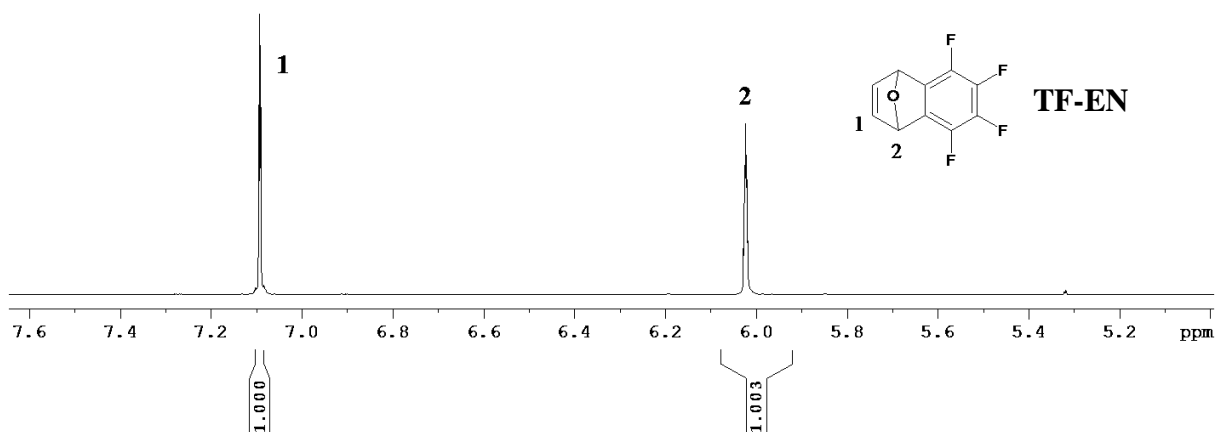


Abbildung 5.1.7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **TF-EN** in CD_2Cl_2 .

Benzocyclobuten-4-yl-pinakolborolan (**PinBCB**):

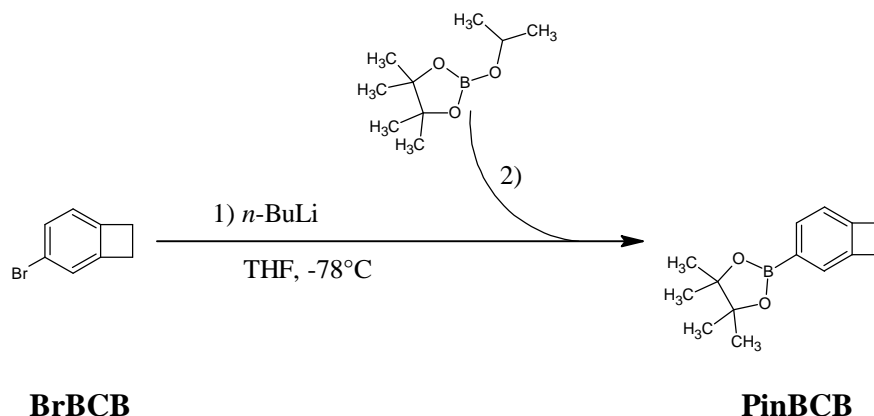


Abbildung 5.1.8: Darstellung von **Pin-BCB**.

Das Intermediat **PinBCB** lässt sich in einer Stufe aus **BrBCB** darstellen. Aus **BrBCB** kann man bei tiefen Temperaturen und Zugabe einer äquimolaren Menge *n*-BuLi, Benzocyclobuten-4-yl-lithium herstellen, welches im Anschluss in einer Austauschreaktion mit Isopropyl-Pinakolborolan zu **PinBCB** reagiert. Man erhält 78 % Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung. Abbildung 5.1.9 zeigt das Protonenspektrum der Verbindung.

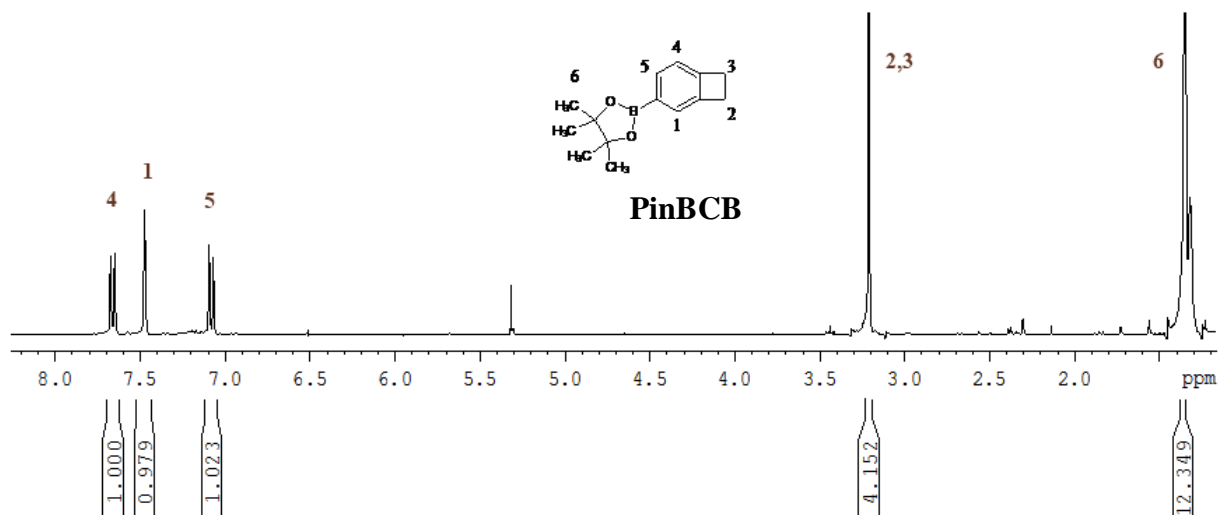


Abbildung 5.1.9: ¹H-NMR-Spektrum von **PinBCB** in CD₂Cl₂.

5.1.3. Synthese von Difluorditetracen (DT-2F)

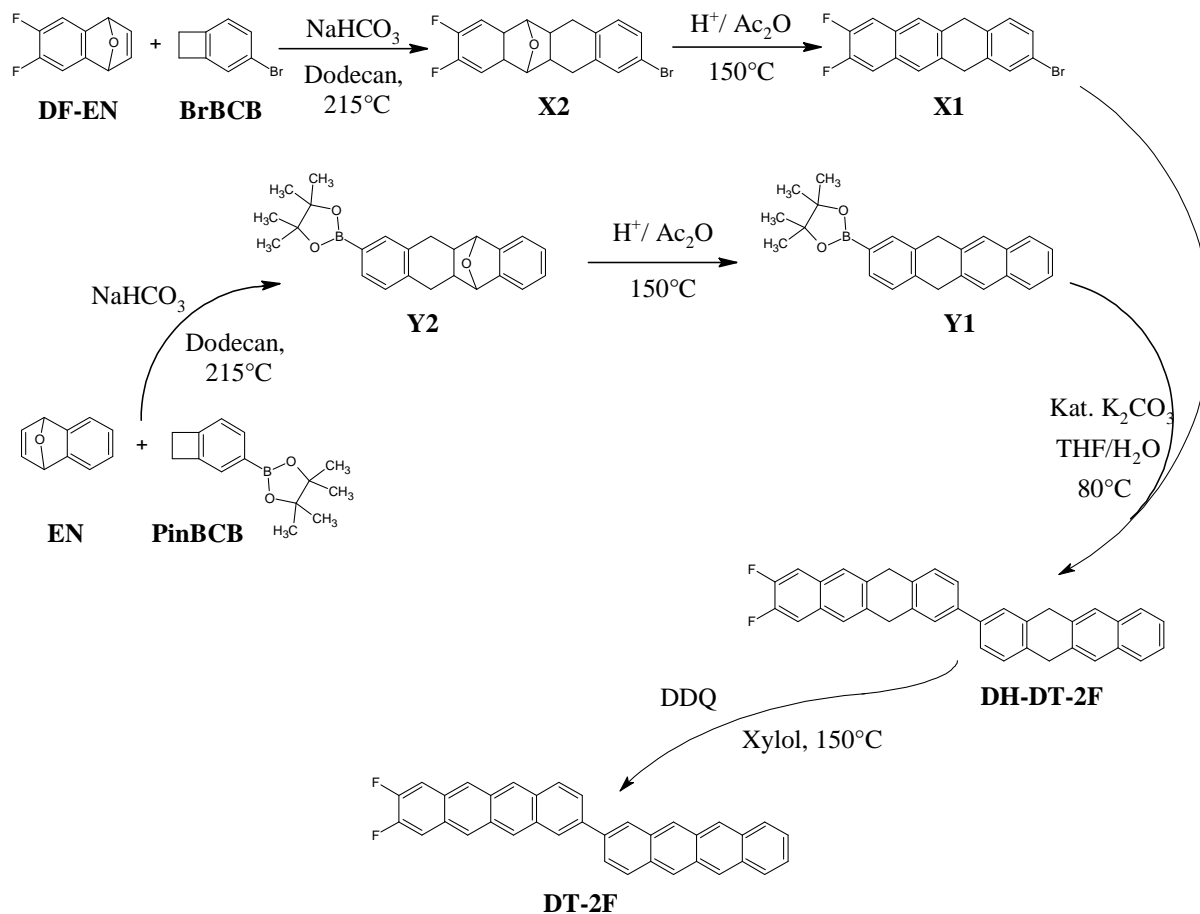


Abbildung 5.1.10: Darstellung von **DT-2F**.

Für die Darstellung von **DT-2F** müssen zunächst die zwei Kupplungsreagenzien, **X1** und **Y1**, hergestellt werden. Diese werden parallel zueinander, über jeweils zwei Stufen, aus **DF-EN** und **BrBCB**, sowie **EN** und **PinBCB**, synthetisiert.

2-Brom-11,12-difluor-6,17-dihydrotetracen (**X1**)

Die erste Stufe zur Darstellung von **X1** ist die Diels-Alder-Zyklisierung zwischen **DF-EN** und **BrBCB** zu **X2**. Zur Reaktionskontrolle wird auch hier NaHCO₃ hinzugegeben. Das Zwischenprodukt wird aus erkalteter Lösung abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen. Man erhält 79 % **X2**, welches sofort weiter zu **X1** umgesetzt wird. Die Brückensprengung erfolgt in Essigsäureanhydrid unter Zugabe von einem Überschuss konzentrierter Salzsäure. Nach beendeter Reaktion wird **X1** abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und i.V. getrocknet.

Abbildung 5.1.11 zeigt das Protonenspektrum der mit 83 % Ausbeute isolierten Verbindung **X1**.

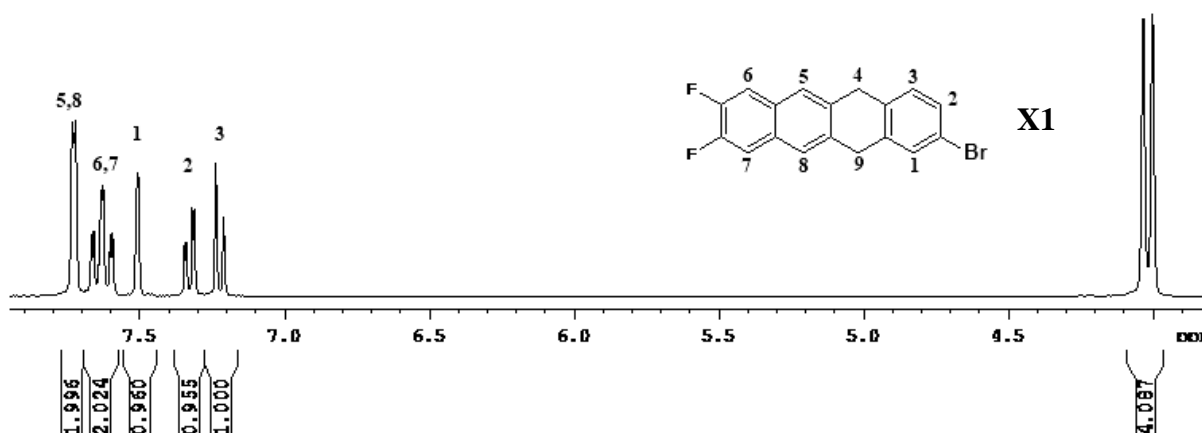


Abbildung 5.1.11: ^1H -NMR-Spektrum von **X1** und CDCl₃.

6,17-Dihydrotetracen-2-ylpinakolborolan (**Y1**)

Die Herstellung von **Y1** aus den Edukten **EN** und **PinBCB** verläuft analog der Darstellung von **X1**. Bei der Diels-Alder-Reaktion zu **Y2** konnte eine Ausbeute von 81 % erzielt werden. Die anschließende säurekatalysierte Dehydratisierung zu **Y1** ergab eine Ausbeute von 76 %. Abbildung 5.1.12 zeigt das Protonenspektrum der Verbindung.

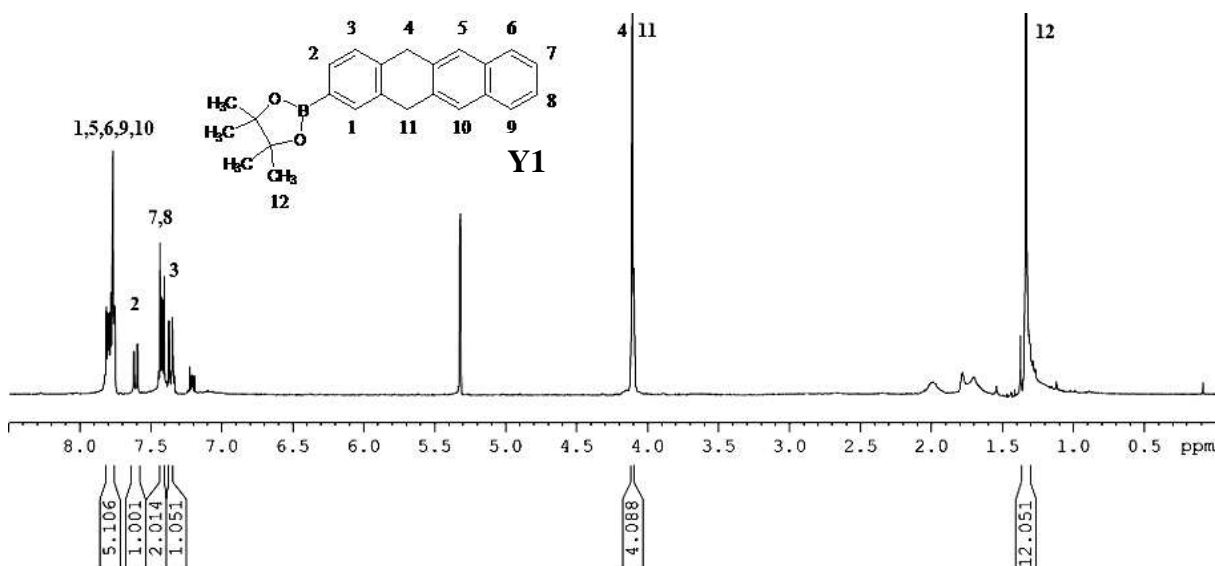


Abbildung 5.1.12: ^1H -NMR-Spektrum von **Y1** und CD₂Cl₂.

11,12-Difluortetracen-2-yltetracen (DT-2F)

Die zuvor synthetisierten Bausteine **X1** und **Y1** werden nun, im Sinne einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplung nach SUZUKI^[126], zur Reaktion gebracht. Als Katalysator dienen 3 mol% Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium[0], welche dem THF/Wasser-Gemisch mit Kaliumcarbonat, im Verhältnis 1.5/1 Base/Boronsäureester, beigegeben werden. Nach 48 h konnte **DH-DT-2F** in einer Ausbeute von 58 % isoliert werden. Das Zwischenprodukt **DH-DT-2F** wird sofort weiter mit DDQ umgesetzt. **DT-2F** wird abfiltriert und mit Ethylacetat gespült. Abbildung 5.1.13 zeigt das EI-Massenspektrum der in 80 % Ausbeute isolierten Verbindung **DT-2F**.

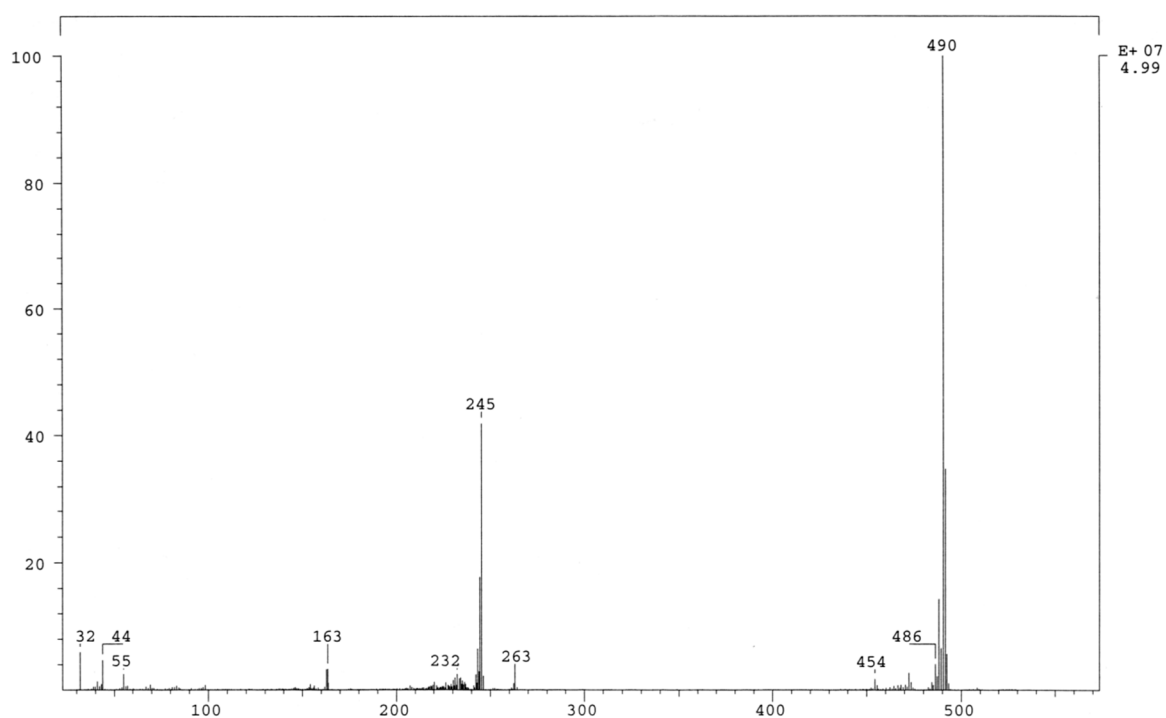


Abbildung 5.1.13: EI-Massenspektrum von **DT-2F** bei einer Sublimationstemperatur von 330°C. Das Signal bei $m/z = 490$ entspricht dem einfach geladenen Molekül.

Die Gesamtausbeute der Synthese beträgt 19 % über alle Stufen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass für den Aufbau unsymmetrischer Ditetracene insgesamt mehr Stufen benötigt werden.

5.1.4. Synthese von Tetrafluorditetracen (DT-4F)

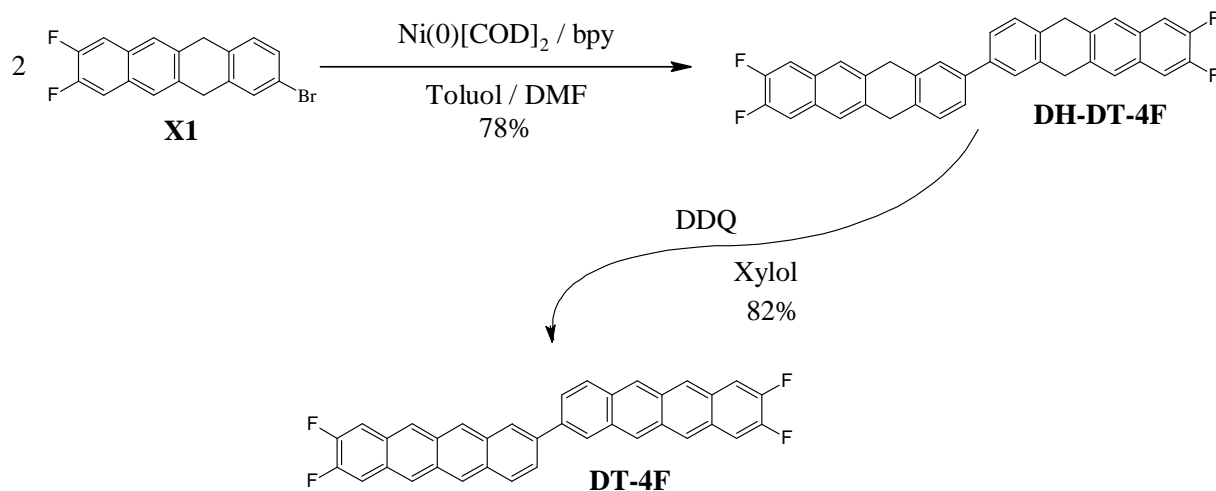


Abbildung 5.1.14: Darstellung von **DT-4F**.

Die Synthese von **DT-4F** kann in zwei Stufen aus der in 5.1.10 vorgestellten Basisverbindung **X1** hergestellt werden. Die erste Stufe führt somit, gemäß der von M. Roth^[119] ausgearbeiteten Ditetracen-Synthese, über eine Homokupplung nach YAMAMOTO^[120]. Nach 72 h Reaktionszeit fällt **DH-DT-4F** in der Kälte aus und es konnten 78 % **DH-DT-4F** separiert werden. Die finale Umsetzung zu **DT-4F** erfolgt über 5 Tage mit DDQ in Xylol unter Rückfluss. Die Aufarbeitung gleicht der Verfahrensweise bei **DT-2F**. Abbildung 5.1.15 zeigt das EI-Massenspektrum des in 82% Ausbeute erhaltenen Tetrafluor-substituierten Ditetracen (**DT-4F**).

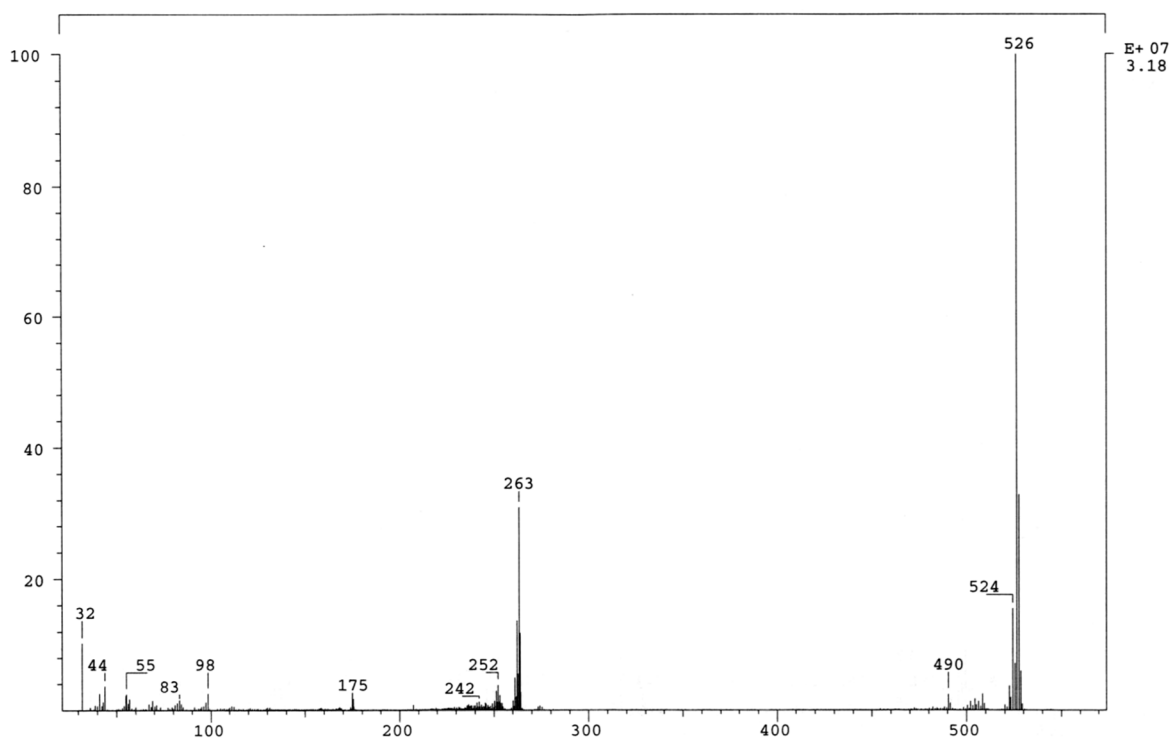


Abbildung 5.1.15: EI-Massenspektrum von **DT-4F** bei einer Sublimationstemperatur von 360°C. Das Signal bei $m/z = 526$ entspricht dem einfach geladenen Molekül.

Die Ausbeute über alle vier Synthesestufen beträgt somit 42 %, was im Vergleich zu **DT-2F** der geringeren Stufenzahl zuzuordnen ist. Alternativ hätte man das symmetrische **DT-4F** auch über **BisBCB** gewinnen können, jedoch wurde von dieser Synthesestrategie wegen der zuvor in größeren Mengen hergestellten Verbindung **X1** abgesehen.

5.1.5. Synthese von Octafluorditetracen (DT-8F)

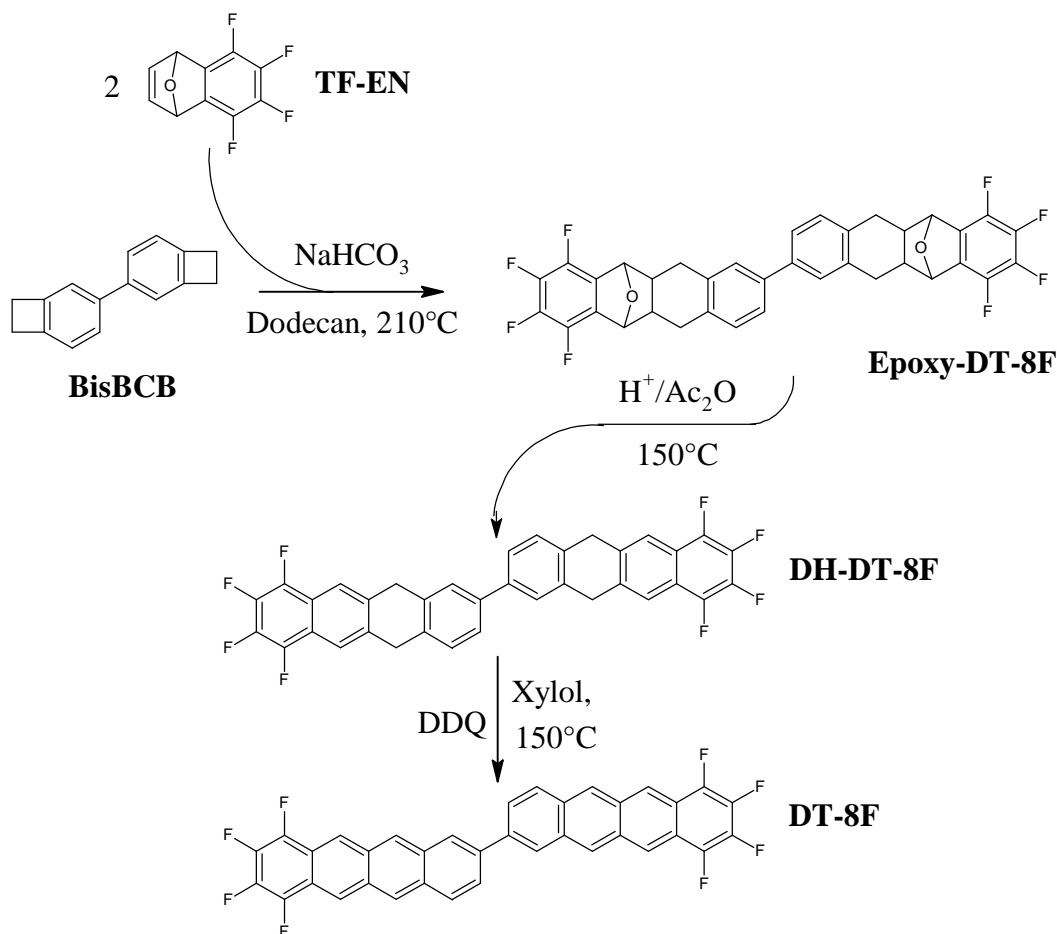


Abbildung 5.1.16: Darstellung von **DT-8F**.

Wie bei der Darstellung von **EHO₄-DT**, basiert die abgebildete Synthese auf der Schlüsselverbindung **BisBCB**. Sie wird in der ersten Stufe mit zwei äquivalenten **TF-EN**, nach dem Mechanismus einer 4+2-Zykloaddition, in dem hochsiedenden Lösungsmittel Dodecan zum Epoxy-Derivat der Zielverbindung umgesetzt. Nach der Aufarbeitung erhält man **Epoxy-DT-8F** in einer Ausbeute von 73 %. Wird die Brückensprengung nach den Bedingungen der bisher synthetisierten Verbindungen durchgeführt, erfolgt keine Umsetzung zu **DH-DT-8F**. Abbildung 5.1.17a zeigt das Protonenspektrum von **Epoxy-DT-8F** nach der Aufarbeitung, Abbildung 5.1.17 b nach 24 h bei 150°C in Essigsäureanhydrid und konzentrierter Salzsäure.

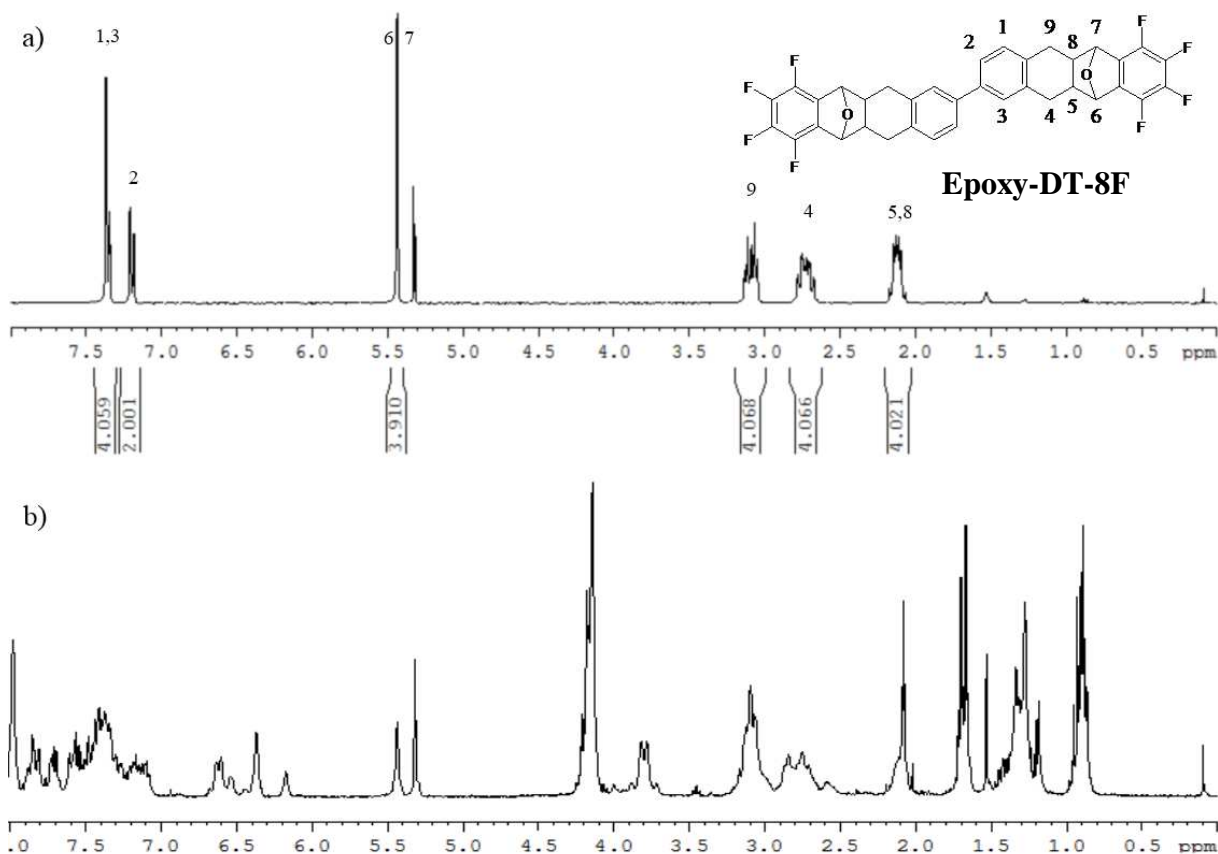


Abbildung 5.1.17: a) ¹H-NMR-Spektrum von **Epoxy-DT-8F** in CD₂Cl₂.

b) ¹H-NMR-Roh-Spektrum nach missglückter Dehydratisierung mit konzentrierter Salzsäure.

Nach der Rückgewinnung des Edukts, wird die Dehydratisierung am **Epoxy-DT-8F** mittels Schwefelsäure durchgeführt. Problematisch ist hierbei, dass die Schwefelsäure **DH-DT-8F** weiter oxidativ abbauen kann. Das ist besonders bei hohen Temperaturen in Essigsäureanhydrid der Fall, so dass sich der Ansatz sofort schwarz färbt. Bei Raumtemperatur und kurzen Reaktionszeiten kann **DH-DT-8F** hingegen mit 71 % Ausbeute isoliert werden. Abbildung 5.1.18 zeigt das EI-Massenspektrum von **DH-DT-8F**.

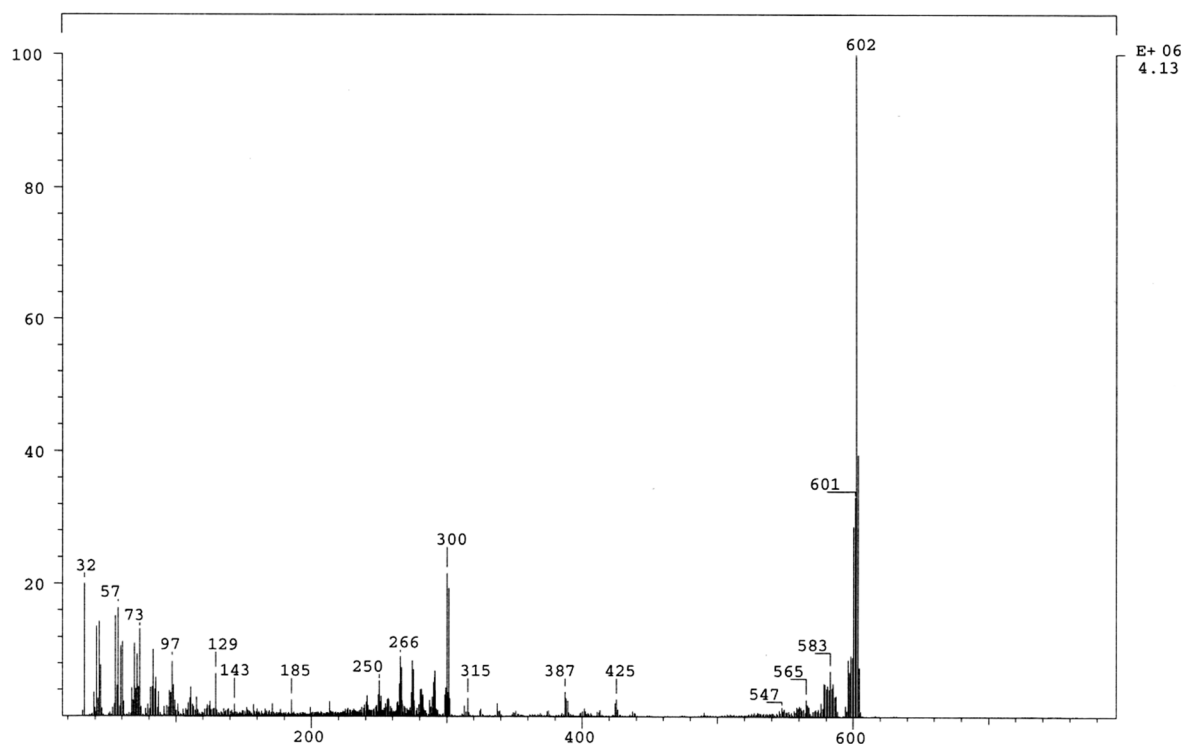


Abbildung 5.1.18: EI-Massenspektrum von **DH-DT-8F** bei einer Sublimationstemperatur von 250°C. Das Signal bei $m/z = 602$ entspricht dem einfach geladenen Molekül.

In der letzten Synthesestufe wird **DH-DT-8F** für 5 Tage in Xylol mit drei Äquivalenten DDQ refluxiert. Die Vorgehensweise bei der Aufarbeitung ist die gleiche wie bei **DT-2F** und **DT-4F**. Auffällig ist, dass recht viel Substanz beim Spülen mit THF ausgewaschen wird. Es können daher nur 40 % Octafluor-substituiertes Ditetracen isoliert werden. Das EI-Massenspektrum ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

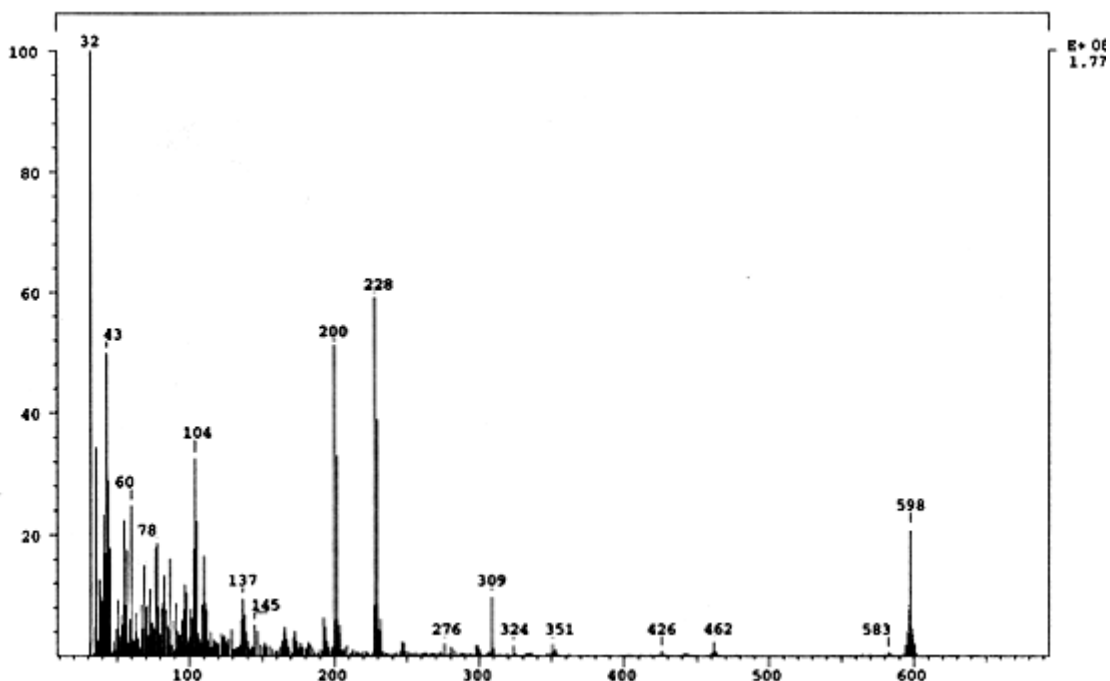


Abbildung 5.1.19: EI-Massenspektrum von **DT-8F** bei einer Sublimationstemperatur von 380°C. Das Signal bei $m/z = 598$ entspricht dem einfach geladenen Molekül.

Die Ursache für die niedrige Ausbeute ist nicht geklärt. Es könnte allerdings auf einen niedrigen Umsatz hindeuten. Das Edukt und einseitig rearomatisiertes **DH-DT-8F** wäre dann während der Aufreinigung mit ausgewaschen worden. Die Ausbeute über alle drei Stufen beträgt somit nur 21 %.

5.2. Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften Teil 2

Die Ermittlung der elektrischen Eigenschaften der synthetisierten Halbleiter wurde in der Arbeitsgruppe von H. von Seggern, im Fachbereich Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt, durchgeführt. Vor dem Hintergrund ihrer Elektronenleitfähigkeit, wurden die Verbindungen **DT-2F**, **DT-4F** und **DT-8F** im Transistor verbaut und untersucht. Grundsätzlich können Halbleiter beide Ladungsträgertypen transportieren. Am Beispiel von Pentacen konnte NABER et al.^[149] zeigen, dass man die Injektion von Elektronen aus dem Kontaktmaterial Gold durch eine zusätzliche Isolator-Schicht verstärken kann. So können auch typische Lochleiter beide Ladungsträger gleichzeitig transportieren. Der ambipolare Charakter eines Transistors ist aus praktischer Sicht unerwünscht. Elektronen und Löcher können während des Transports unter Lichtemission^[150] rekombinieren und dabei die Leistungsfähigkeit des Bauteils herabsetzen. Gravierender ist jedoch, dass sich der Transistor nicht mehr ausschalten lässt, da immer ein Ladungsträgertyp injiziert wird und keine Verarmung stattfinden kann^[151]. Um zu zeigen, dass Ditetracen generell beide Ladungsträgersorten gut transportieren kann und, dass die Bandlücke sehr klein ist um den

Komplementärstrom zu verhindern, wurde Ditetracen wie folgt untersucht. Es wurde ein Bottom-Gate-Top-Contact-Transistor, mit zusätzlicher PVCH-Isolator-Schicht (200 nm SiO₂, 105 nm PVCH, 50 nm Ditetracen und 70 nm Au), hergestellt und vermessen. Abbildung 5.2.1 zeigt das Aufbauschema des Transistors sowie repräsentative Ausgangskennlinien.

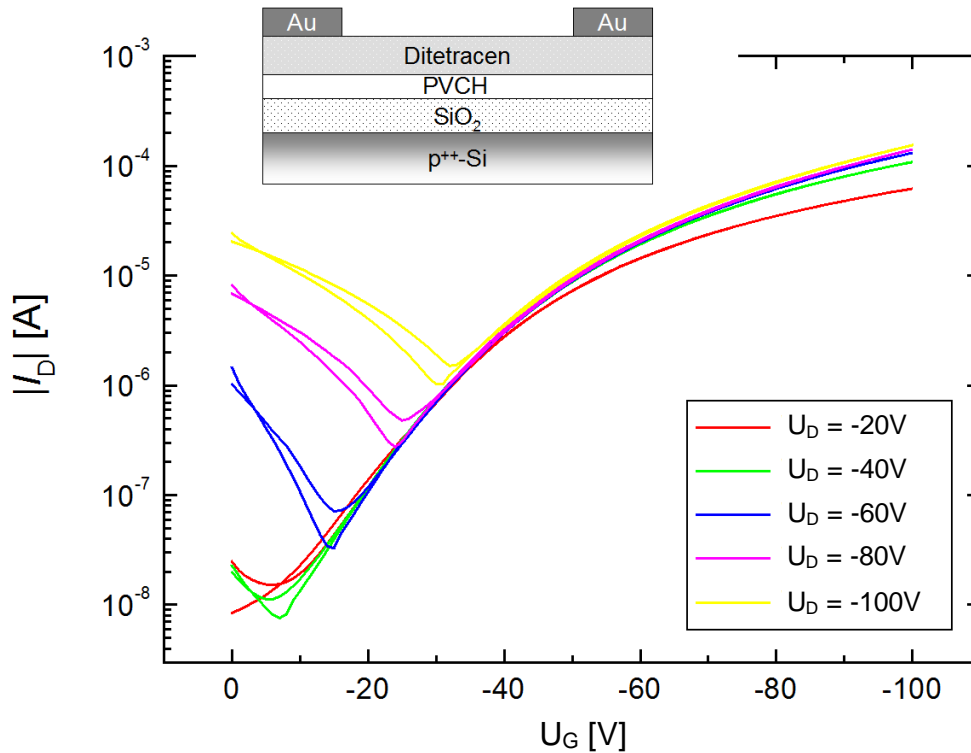


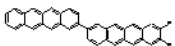
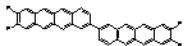
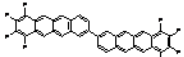
Abbildung 5.2.1: Ausgangskennlinienschar für Ditetracen mit ambipolarem Ladungstransport für den gezeigten Bottom-Gate-Top-Contact-Transistor.

Die dargestellten Kennlinien zeigen, dass auch Ditetracen im Transistor ausgeprägten ambipolaren Transportcharakter aufweist. Die Injektion von Löchern und Elektronen ist, trotz alleiniger Verwendung von Gold als Kontaktmaterial, gleichermaßen möglich. Ditetracen erreicht in dieser Bauteilarchitektur Feldeffektbeweglichkeiten von 0.03 cm²/Vs für Elektronen und 0.10 cm²/Vs für Löcher. Die entsprechenden Schwellspannungen liegen bei 69.2 V und -35.5 V. Bevor die Verbindungen **DT-2F**, **DT-4F** und **DT-8F** prozessiert und die relevanten Größen im TFT optimiert und bestimmt werden können, erfolgt auch hier zunächst die Aufreinigung der Materialien via Gradientensublimation.

5.2.1. Aufreinigung durch Gradientensublimation Teil 2

DT-2F, DT-4F und DT-8F wurden, analog zu den im vorherigen Kapitel untersuchten Verbindungen, mittels Gradientensublimation gereinigt. Für die Einstellung der Materialträgertemperatur hat man sich ebenfalls an den Sublimationstemperaturen aus der Massenspektrometrie orientiert. In Tabelle 5.2.1 sind für jede Verbindung die entsprechenden Temperaturen und die erzielte Ausbeute aufgelistet.

Tabelle 5.2.1: Sublimationstemperaturen sowie bei der Gradientensublimation erzielte Ausbeuten der in Kapitel 5 synthetisierten Verbindungen.

Verbindung	Struktur	T _{sub} [°C] bei 10 ⁻⁷ mbar	T _{sub} [°C] bei 10 ⁻² mbar	Ausbeute [%]
DT-2F		320°C	385°C	30
DT-4F		360°C	385°C	76
DT-8F		380°C	420°C	0

Wie man den Werten der Massenspektrometrie entnehmen kann, steigt die Sublimationstemperatur von Ditetracen mit zunehmender Anzahl von Fluor-Substituenten. Für DT-2F und DT-4F konnten bei einer Materialträgertemperatur von 385°C, sehr hohe Substanzausbeuten erreicht werden. Beachtlich ist, dass im Falle von DT-4F eine Ausbeute von 76 %, bei nur 25°C Temperaturdifferenz zum Temperaturwert aus der Massenspektrometrie, erzielt wurde.



Abbildung 5.2.2: Ausschnitt des Fraktionsrohres nach durchgeführter Gradientensublimation von DT-4F.

Die Substitution mit acht Fluoratomen führt bei DT-8F zu einer Arbeitstemperatur während der Gradientensublimation, die oberhalb der Zersetzungstemperatur von DT-8F liegt. So konnte selbst bei einer Temperatur von 420°C kein Produkt in die Gasphase überführt werden. Abbildung 5.2.3 zeigt das Rohr nach der Sublimation mit einer geringen Menge an Verunreinigung sowie den karbonisierte Rückstand im Materialträger.

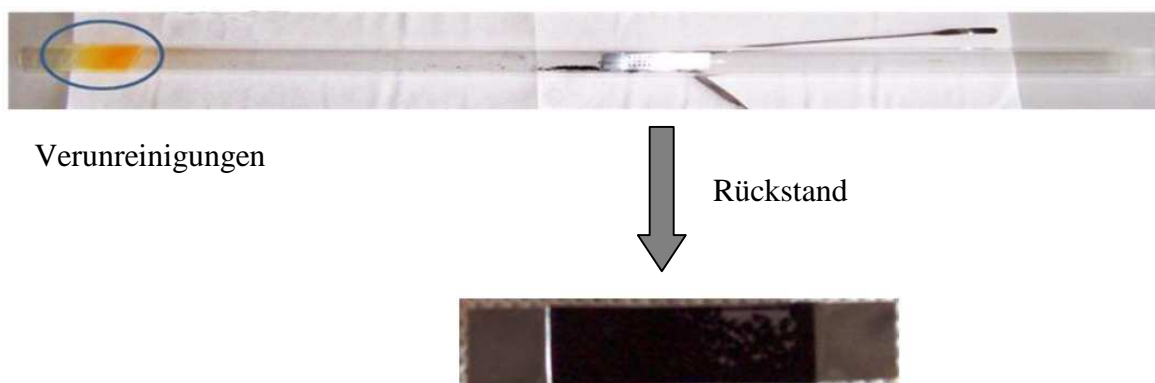


Abbildung 5.2.3: Fraktionsrohr der Gradientensublimation von **DT-8F** bei 420°C.

Anders als **DT-2F** und **DT-4F**, eignet sich **DT-8F** nicht als Halbleiter für den Bau von Transistoren. Bei den folgenden Untersuchungen zu den Materialeigenschaften der Halbleiter im Bauteil konnte es somit nicht berücksichtigt werden.

5.2.2. Bauteilcharakterisierung Teil 2

DT-2F und **DT-4F** wurden aus der Gasphase in Bottom-Gate-Top-Contact-Architektur prozessiert. Der Aufbau entsprach der in Abbildung 4.6.4a schematisierten Geometrie. Die Polarität der SiO₂-Oberflächen wurde mit HMDS und Octyltrichlorsilan (OTS-8) modifiziert. Zusätzlich wurden Bauteile mit PVCH-Zwischenschicht untersucht. Nachfolgend werden die Messungen vorgestellt, bei denen die synthetisierten Verbindungen die höchste Elektronenmobilität erreicht haben.

11,12-Difluortetracen-2-yltetracen (**DT-2F**)

Das aus der Gradientensublimation gewonnene **DT-2F** wurde in Bottom-Gate-Top-Contact-Architektur (A), auf eine mit PVCH beschichtete SiO₂-Oberfläche, bei Raumtemperatur, aufgedampft. Die Kanallänge beträgt 33 μm und die Kanalbreite 500 μm , bei einer **DT-2F**-Schichtdicke von 100 nm. Abbildung 5.2.4 zeigt repräsentative Ausgangskennlinien sowie die die entsprechende Transferkennlinie bei $U_D = 50 \text{ V}$.

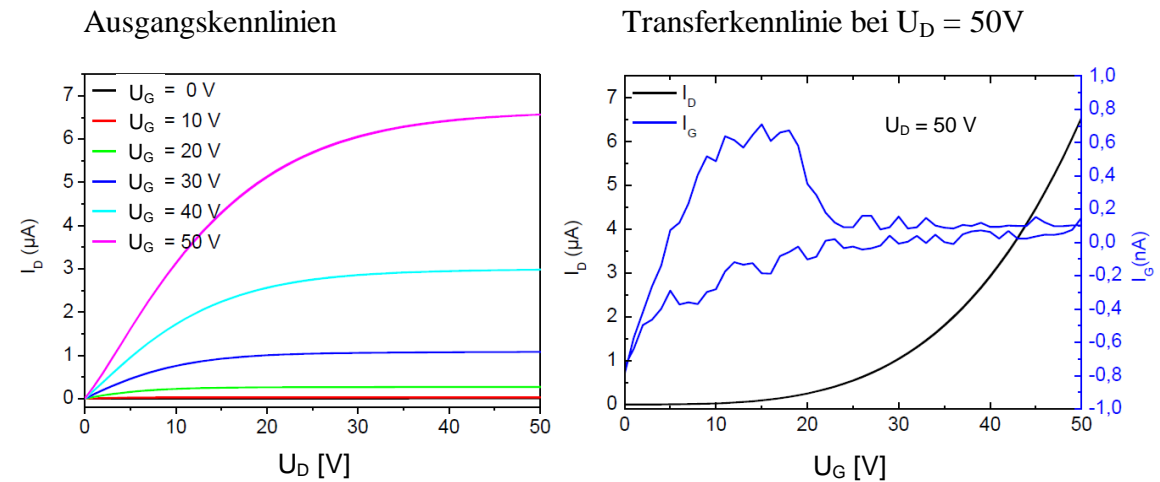


Abbildung 5.2.4: Links, Ausgangskennlinienschar und rechts, Transferkennlinie bei $U_D = 50\text{ V}$ mit Gate-Leckstrom, für **DT-2F** in Top-Contact-Bauweise. ($W = 500\text{ }\mu\text{m}$, $L = 20\text{ }\mu\text{m}$, $C_i = 16.9\text{ nF/cm}^2$).

Bei diesem Aufbau zeigt **DT-2F** kein ambipolares Transportverhalten, sondern eine Charakteristik für Elektronentransport. Bei einem Potential $U_D = 50\text{ V}$ liegt die ermittelte Elektronenmobilität μ_e bei $0.08\text{ cm}^2/\text{Vs}$ und die Schwellenspannung bei $U_{th} = 17\text{ V}$, was eine Verbesserung gegenüber der Referenz darstellt. Bei allen untersuchten Transistoren ohne PVCH-Zwischenschicht konnte ein ausgeglichenes ambipolares Verhalten nachgewiesen werden. Abbildung 5.2.5 zeigt die Transfercharakteristik eines Top-Contact-Transistors bei $U_D = 60\text{ V}$, mit einem durch OTS modifizierten SiO_2 -Isolator. Der Halbleiter wurde bei 140°C Substrattemperatur aufgebracht, die Kanallänge betrug $20\text{ }\mu\text{m}$, die Kanalbreite 10 mm .

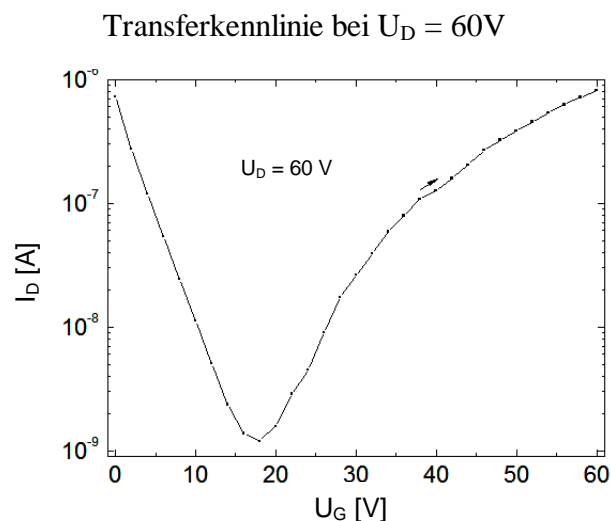


Abbildung 5.2.5: Transferkennlinie für einen Top-Contact-Transistor bei $U_D = 50\text{ V}$, mit OTS-modifiziertem SiO_2 -Isolator und **DT-2F** als Halbleiter.

Die zugehörigen Mobilitäten für Löcher und Elektronen können auf $\mu_e = 0.051 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $\mu_h = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt werden. Dies lässt vermuten, dass die Molekülorbitale im Halbleiter durch die Substitution mit zwei Fluor-Atomen energetisch soweit abgesenkt wurden, dass zwar auf der einen Seite die Lochmobilität durch die so entstandene Injektionsbarriere gesenkt wurde, aber auf der anderen Seite die Injektion von Elektronen immer noch suboptimal ist. Somit sollte die Substitution mit weiteren Fluoratomen zu einer eindeutigen n-Leiter-Charakteristik sowie zu einer höheren Elektronenmobilität führen.

Tetrafluorditetracen (DT-4F)

Das aus der Gradientensublimation isolierte **DT-4F** wurde in Bottom-Gate-Top-Contact-Architektur (A) bei einer Substrattemperatur von 130°C auf eine mit OTS-behandelte SiO_2 -Oberfläche aufgebracht. Die Kanallänge beträgt $20 \mu\text{m}$, die Kanalbreite 10 mm und die **DT-4F**-Schichtdicke 100 nm . Abbildung 5.2.6 zeigt repräsentative Ausgangskennlinien sowie die entsprechende Transferkennlinie bei $U_D = 60 \text{ V}$.

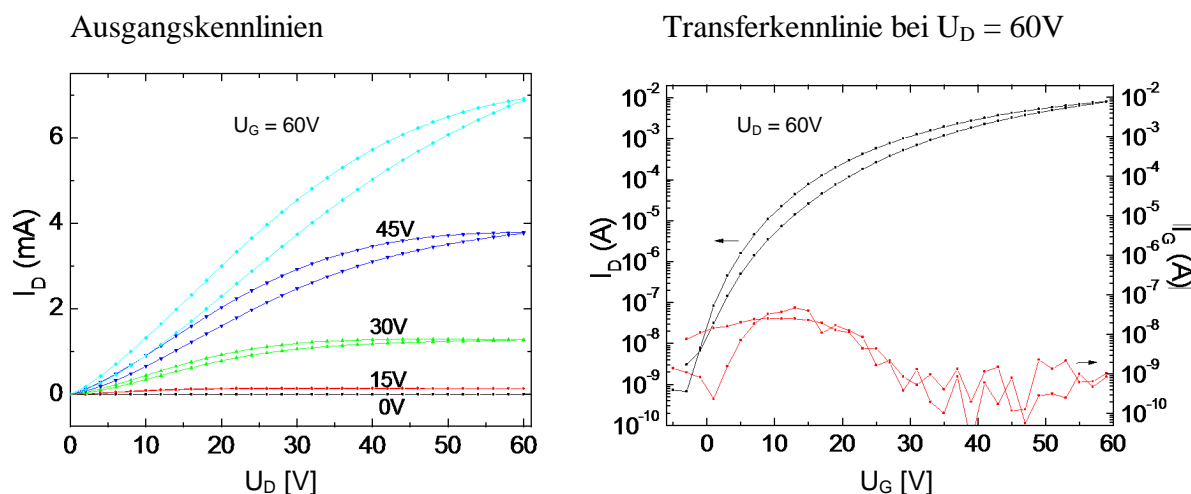
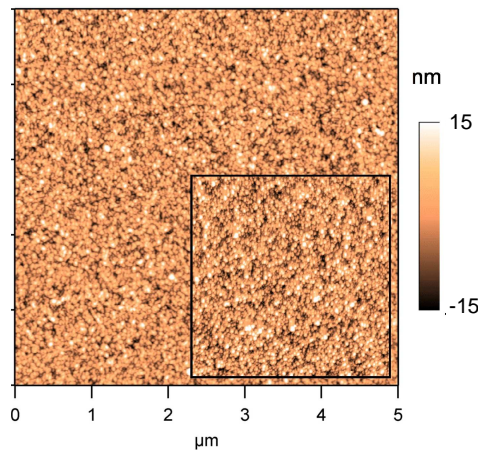


Abbildung 5.2.6: Links, Ausgangskennlinienschar und rechts, Transferkennlinie sowie Gate-Leckstrom bei $U_D = 60 \text{ V}$, für **DT-4F** in Top-Contact-Bauweise mit OTS modifizierter SiO_2 -Isolatoroberfläche. ($W = 10 \text{ mm}$, $L = 20 \mu\text{m}$, $C_i = 16.9 \text{ nF/cm}^2$).

Bei $U_D = 60 \text{ V}$ kann eine Elektronenmobilität von bis zu $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ermittelt werden, mit einer Schwellspannung von 13 V und einem On/Off-Verhältnis von 10^7 . Damit erreicht **DT-4F** eine Elektronenmobilität, die den Referenzwert von Ditetracen nicht nur um beinahe zwei Größenordnungen übertrifft, sondern sich auch im Umfeld der auf dem Markt befindlichen organischen Elektronenleiter gut positioniert. Die Ursache der guten Leitungseigenschaften ist auch das Resultat einer Schichtmorphologie die den Ladungstransport begünstigt. Abbildung 5.2.7 zeigt die AFM-Topographie zweier **DT-4F**-Filme bei unterschiedlichen Substrattemperaturen. Im linken Bild ist zum Vergleich ein kleines Feld mit der Topographie von **DT-2F** hinzugefügt.

$T_{\text{Substrat}} = 20^{\circ}\text{C}$



$T_{\text{Substrat}} = 130^{\circ}\text{C}$

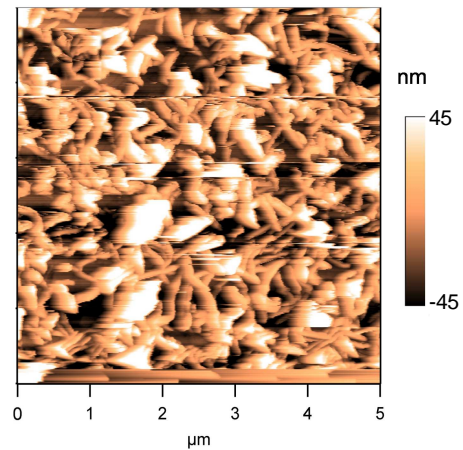


Abbildung 5.2.7 AFM-Aufnahmen von 60 nm **DT-4F**-Filmen, welche bei einer Substrat-temperatur von 20°C (links) und 130°C (rechts) auf ein OTS-modifiziertes SiO_2 -Substrat prozessiert wurden. Der quadratische Bereich im linken Bild zeigt maßstabsgetreu einen AFM Ausschnitt eines **DT-2F**-Filmes auf HMDS-behandelter SiO_2 -Oberfläche

In der linken, oberen Abbildung sieht man eine Aufnahme zweier AFM-Messungen von **DT-**

In der linken, oberen Abbildung sieht man eine Aufnahme zweier AFM-Messungen von **DT-2F**- und **DT-4F**-Filmen, welche auf unterschiedlich modifizierten SiO_2 -Substraten, bei Raumtemperatur, gewachsen sind. Bei dieser Ansicht ist kaum ein Unterschied zu erkennen. Beide Filme weisen eine Schichtdicke von 60 nm auf. Die Oberflächenunebenheit (RMS) beträgt 4-5 nm bei einer Korngröße von 40-50 nm. Daraus resultiert eine hohe Dichte von Korngrenzen, welche die Transporteigenschaften der Filme negativ beeinflussen^[152,153,154]. Für **DT-4F** konnte eine Elektronenmobilität von $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ in einem entsprechend hergestellten Transistor ermittelt werden, für **DT-2F** eine Elektronenmobilität von $0.05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass **DT-4F** Vergleich zu **DT-2F** über eine stärker ausgeprägte π - π -Überlappung in Stromrichtung verfügt, sowie einen verbesserten Kontakt zu den Elektroden herstellen kann. Die Erhöhung der Substrattemperatur auf 130°C lässt die Körnung auf mehrere 100 nm wachsen. Weiterhin erkennt man, dass zwar mit der Korngröße auch die Unebenheit auf etwa 25 nm (RMS) ansteigt, die Körner aber nicht separiert vorliegen, sondern in der x-y-Ebene miteinander verbunden sind. Dadurch minimiert sich die Anzahl der Korngrenzen und die Mobilität steigt um eine Größenordnung auf den gemessenen Höchstwert von $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Um die Ordnung auf molekularer Ebene zu ermitteln, wurde die Filmmorphologie mittels Röntgendiffraktometrie analysiert. Abbildung 5.2.8 zeigt ein θ - 2θ -Röntgendiffraktogramm eines **DT-4F**-Filmes. Das SiO_2 -Substrat wurde zuvor mit OTS behandelt, die Substrattemperatur betrug 130°C .

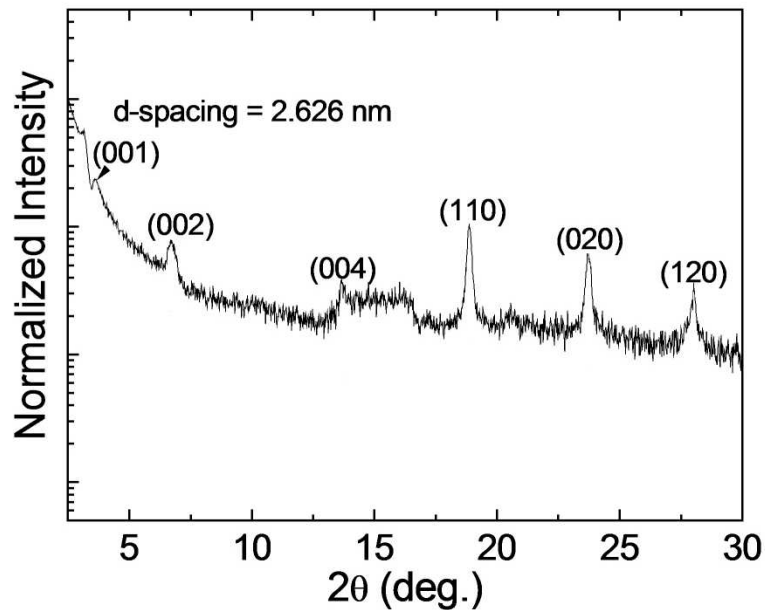
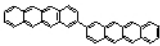
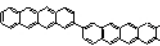
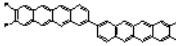
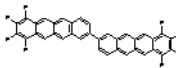


Abbildung 5.2.8: Röntgendiffraktogramm eines **DT-4F**-Filmes mit Filmwachstum auf OTS/SiO₂, bei einer Substrattemperatur von 130°C.

Die Aufnahme zeigt Beugungssignale der Netzebenen (00n) über mehrere Ordnungen bis $n = 4$ und verdeutlicht den hohen Grad an Kristallinität. Das Plateau bei $2\theta \sim 15^\circ$ ist auf Interferenzen mit der SiO₂-Oberfläche zurückzuführen. Der Abstand der 00n Reflexe stimmt mit der Moleküllänge überein, woraus sich ableiten lässt, dass sich ein Teil der Moleküle nahezu senkrecht zur Substratoberfläche anordnen und über eine gute π - π -Überlappung in Stromrichtung verfügen. Hierdurch lässt sich der gute Ladungstransport durch den **DT-4F**-Film entlang der Isolator-Oberfläche möglicherweise erklären. Die Reflexe der 110 und 020 Netzebene sind allerdings auch ein Indiz dafür, dass sich ein anderer Teil der Moleküle mit ihrer Längsachse parallel zur Isolator-Oberfläche anordnet. In Tabelle 5.2.9 sind die erreichten Werte für die Gesamtausbeute (Synthese und Aufreinigung), die Elektronenmobilität μ_e , sowie die dazugehörigen Verlustspannungen U_{th} zusammengefasst. Abbildung 5.2.10 vergleicht die ermittelten Elektronenmobilitäten graphisch.

Tabelle 5.2.9: Lochmobilität μ_e , Schwellspannung U_{th} und Gesamtausbeute aus Synthese und Aufreinigung der untersuchten Verbindungen.

Verbindung	Struktur	μ_e [cm ² /Vs]	U_{th} [V]	Ausbeute [%]
DT		0.03	69	8.8 ^[119]
DT-2F		0.08	17	5.7
DT-4F		1	13	32
DT-8F		-	-	0

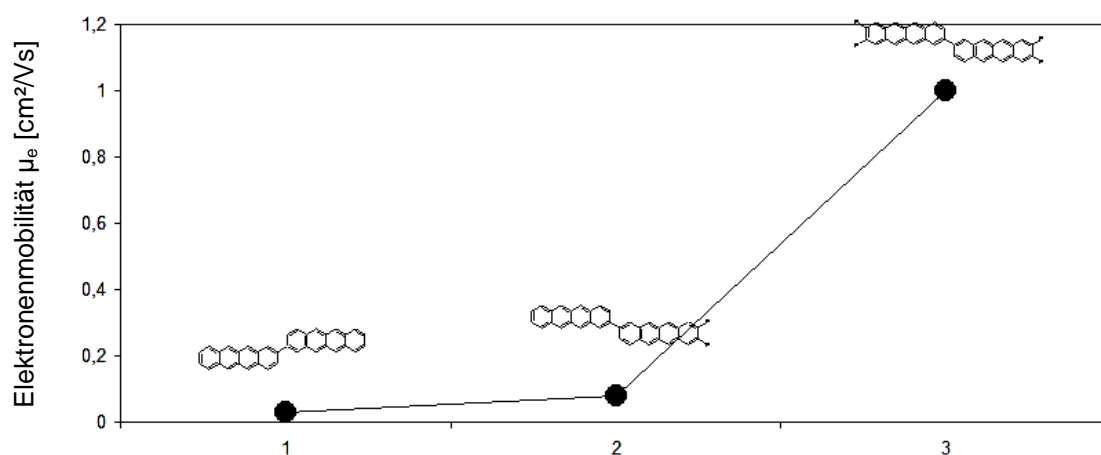


Abbildung 5.2.10: Elektronenmobilität μ_e der im Transistor untersuchten Halbleiter im Vergleich.

Am Beispiel von Ditetracen konnte insgesamt veranschaulicht werden, dass sich ein guter Lochleiter durch Variation des Fluorierungsgrades in einen guten Elektronenleiter überführen lässt. Mit **DT-4F** konnte ein aus der Gasphase prozessierbarer Halbleiter entwickelt werden, welcher hervorragende Bauteileigenschaften mit einer guten Gesamtausbeute, von der Synthese bis hin zum fertigen Transistor, kombiniert.

Darüber hinaus stellt sich nun die Frage, ob man einen aus Lösung prozessierbaren n-Leiter, durch eine Verknüpfung der vorgestellten Strategien, gewinnen kann. Im Folgenden soll darauf näher eingegangen werden.

6. Darstellung eines löslichen Elektronenleiters auf Basis von Ditetracen

Die letzten Überlegungen dieser Arbeit zielen auf eine Verknüpfung der Ergebnisse aus den vorangegangenen zwei Kapiteln. In Kapitel 4 wurden drei Strategien zur Solubilitätssteigerung vorgestellt. In Kapitel 5 folgte der Einfluss von Fluor-Substituenten auf den Elektronentransport. Die Kombination führt zu den in Abbildung 6.1 schematisierten Strukturen, **EHO₂-DT-2F**, **1,3-DTB-2F** und **1,3,5-TTB-6F**.

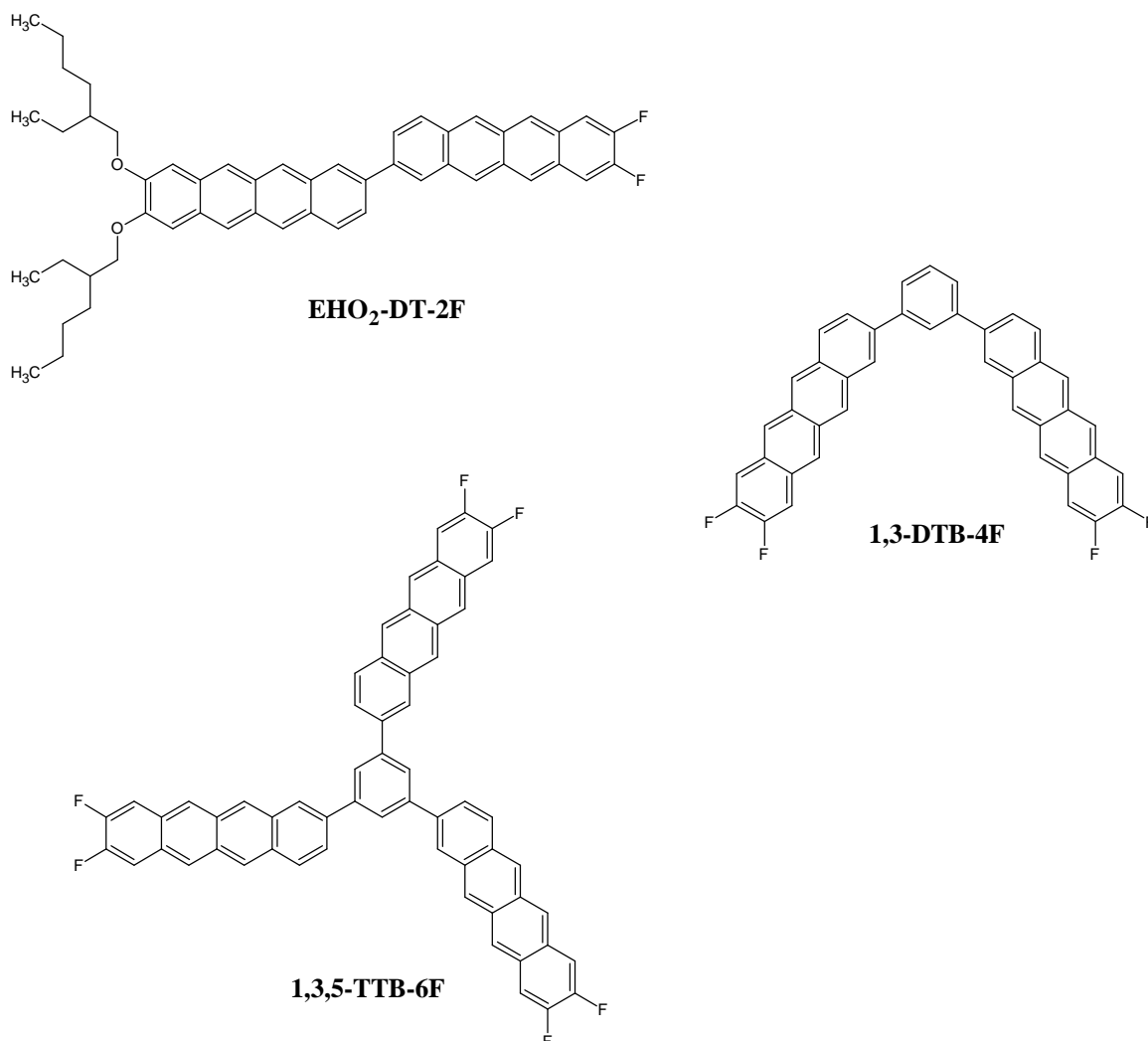


Abbildung 6.1: Drei Verbindungen die sich durch die Verknüpfung der Strategien aus Kapitel 4 und 5 ergeben.

Die in Abbildung 6.1 dargestellten Strukturen können alle nach dem Baukastensystem, aus den bisher verwendeten Basisverbindungen, synthetisiert werden. Liegt der Fokus auf der Solubilität, sollte die Verbindung **EHO₂-DT-2F** die besten Voraussetzungen mitbringen. Nach Abbildung 4.5.1 ist die Modifikation von Ditetracen mit verzweigten Seitenketten in Bezug auf die Löslichkeit um den Faktor 100 effektiver, wie das Winkeln der Molekül-Längsachse.

Daher sollte der Wegfall der Seitenketten an einer der Tetracen-Gruppen kompensiert werden. Bewertet man die Verbindungen aus dem Blickwinkel ihrer Elektronenleitfähigkeit, so konnte demonstriert werden, dass die Elektronenmobilität mit steigendem Akzeptor-Substitutionsgrad zunimmt. Bei nur zwei Fluor-Atomen im Ditetracen, ist dieser Effekt jedoch nicht stark genug ausgeprägt. **EHO₂-DT-2F** verfügt zusätzlich über zwei weitere Donor-Gruppen, die den Akzeptor-Effekt der Fluor-Atome abschwächen. Aus diesem Grund ist **EHO₂-DT-2F** zwar in Sachen Solubilität vielversprechend, doch elektronisch für den Elektronentransport ungeeignet substituiert. Bei den verbleibenden zwei Verbindungen sollte, gemäß Abbildung 4.5.1, **1,3,5-TTB-6F** eine überlegene Löslichkeit aufweisen und durch sechs Fluor-Substituenten über gute Voraussetzungen für den Elektronentransport verfügen. Es erscheint daher aussichtsreich, **1,3,5-TTB-6F** zu synthetisieren und die elektrischen Eigenschaften im Transistor zu untersuchen.

6.1. Synthese von 1,3,5-TTB-6F

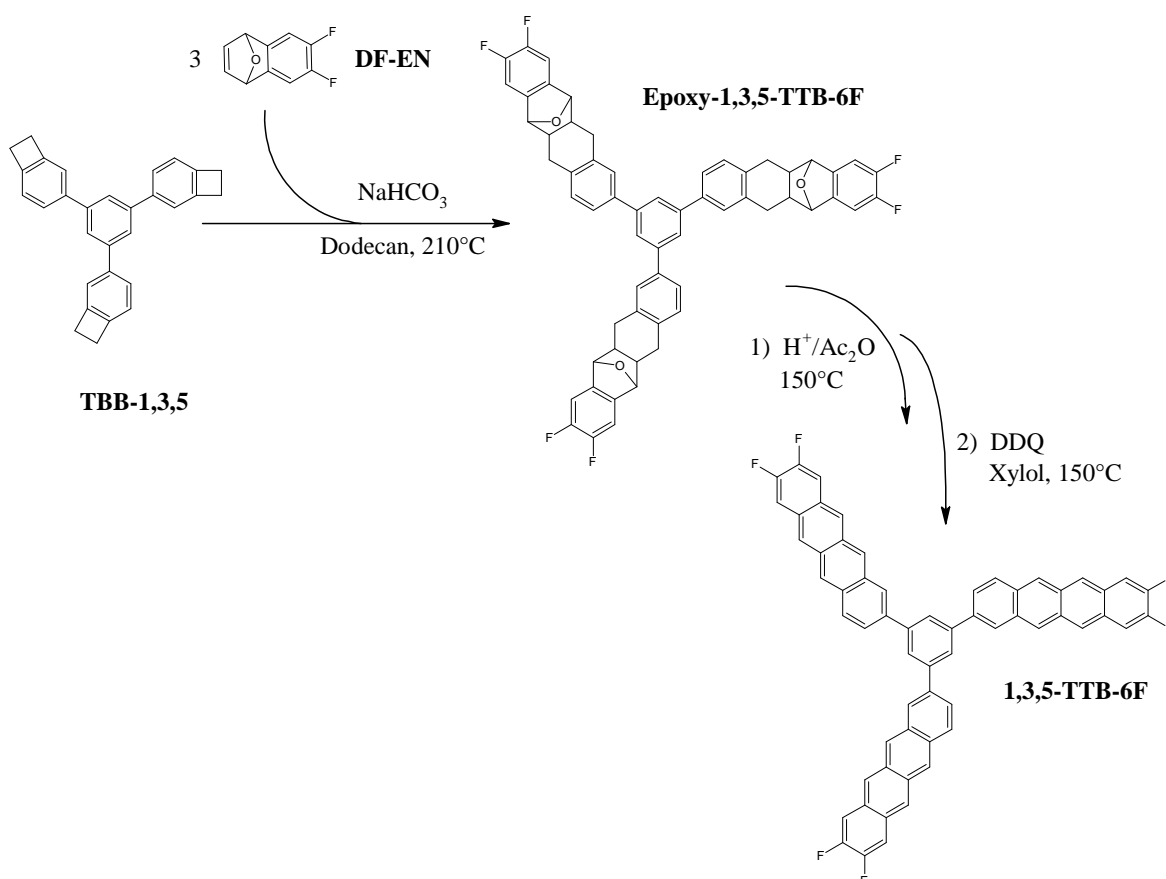


Abbildung 6.1.1: Darstellung von **1,3,5-TTB-6F**.

Die Darstellung von **1,3,5-TTB-6F** kann nach dem bewährten Baukastenprinzip durchgeführt werden. Ausgehend von **TBB-1,3,5** erfolgt die Diels-Alder-Zyklisierung mit 3 Äq **DF-EN** und anschließend die Dehydratisierung zur Dihydro-Stufe des **1,3,5-TTB-6F**. Final wird mittels

DDQ dehydriert. Die erreichte Ausbeute beträgt 97 % für die Diels-Alder-Reaktion, 65 % für die säurekatalysierte Brückensprengung und 42 % für die Aromatisierung zur Zielverbindung. Damit beträgt die Ausbeute insgesamt 26 %. Bei leicht verminderter Löslichkeit, ähnelt die Verbindung in der Handhabung **TTB-1,3,5**, was die reduzierte Ausbeute der letzten Synthesestufe erklärt. Abbildung 6.1.2 zeigt das EI-Massenspektrum von **1,3,5-TTB-6F**, bei einer Sublimationstemperatur von 380°C.

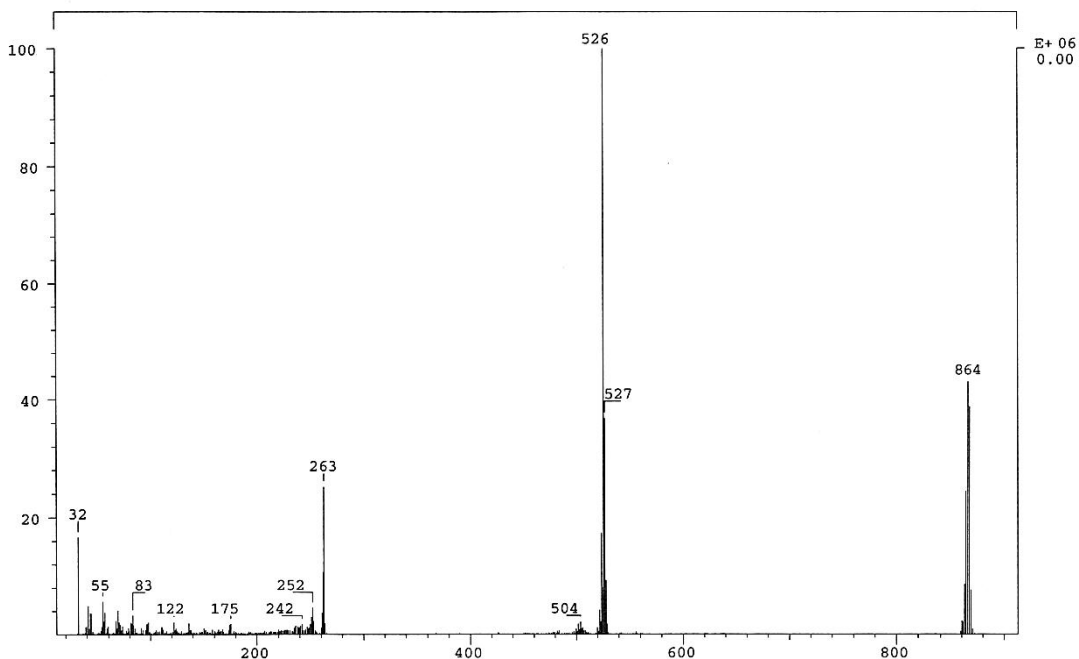


Abbildung 6.1.2: EI-Massenspektrum von **1,3,5-TTB-6F**, bei einer Sublimations-temperatur von 380°C. Das Signal bei $m/z = 864$ entspricht dem einfach geladene Molekül.

6.2. Löslichkeit von **1,3,5-TTB-6F**

Um die Solubilität dieser Verbindung zu ermitteln, wurde analog der in Kapitel 4 vorgestellten Prozedur verfahren. Die Verbindung wird eine Stunde in den Lösungsmitteln Toluol und THF refluxiert und die zweiphasigen Gemische bei Raumtemperatur für 12 Stunden stehen gelassen. Anschließend wird der Feststoff abfiltriert und die solvatisierte Substanzmenge nach dem Entfernen des Lösungsmittels gravimetrisch bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.2.1 graphisch, im Vergleich zu den in Kapitel 4 untersuchten Verbindungen, dargestellt.

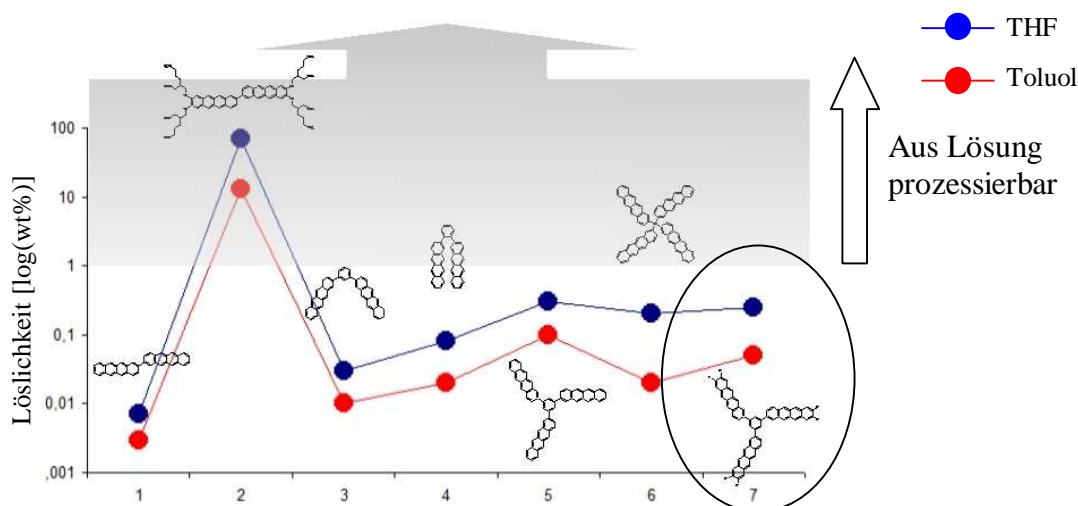


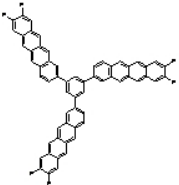
Abbildung 6.2.1 Löslichkeit von **1,3,5-TTB-6F** (eingekreist) im Vergleich zu den in Kapitel 3 synthetisierten Verbindungen.

Die Löslichkeit von **1,3,5-TTB-6F** liegt mit 0.7 wt% in THF und < 0.1 wt% in Toluol nur knapp unterhalb der bei **TTB-1,3,5** gemessenen Solubilität. Daher wird die Verbindung aus der Gasphase verarbeitet, um ihre elektrischen Eigenschaften im Transistor zur ermitteln. Auch hier erfolgt die Gradientensublimation zuerst.

6.3. Aufreinigung von 1,3,5-TTB-6F

Bei der Gradientensublimation von **1,3,5-TTB-6F** orientierte man sich an der Sublimationstemperatur aus der Massenspektrometrie von 380°C und erhöhte die Materialträgertemperatur in kleinen Schritten. Bei einer Materialträgertemperatur von 405°C konnte eine Ausbeute von 12 % erzielt werden. In Tabelle 5.3.1 sind die Ausbeute, sowie die ermittelten Werte aus der Massenspektrometrie und nach der Gradientensublimation aufgeführt. Abbildung 6.3.1 zeigt das Resublimationsrohr mit der isolierten Substanz und den Rückstand im Materialträger.

Tabelle 6.3.1: Sublimationstemperaturen sowie die bei der Gradientensublimation erzielte Ausbeute für den Halbleiter **1,3,5-TTB-6F**.

Verbindung	Struktur	T _{sub} [°C] bei 10 ⁻⁷ mbar	T _{sub} [°C] bei 10 ⁻² mbar	Ausbeute [%]
1,3,5-TTB-6F		380°C	405°C	12

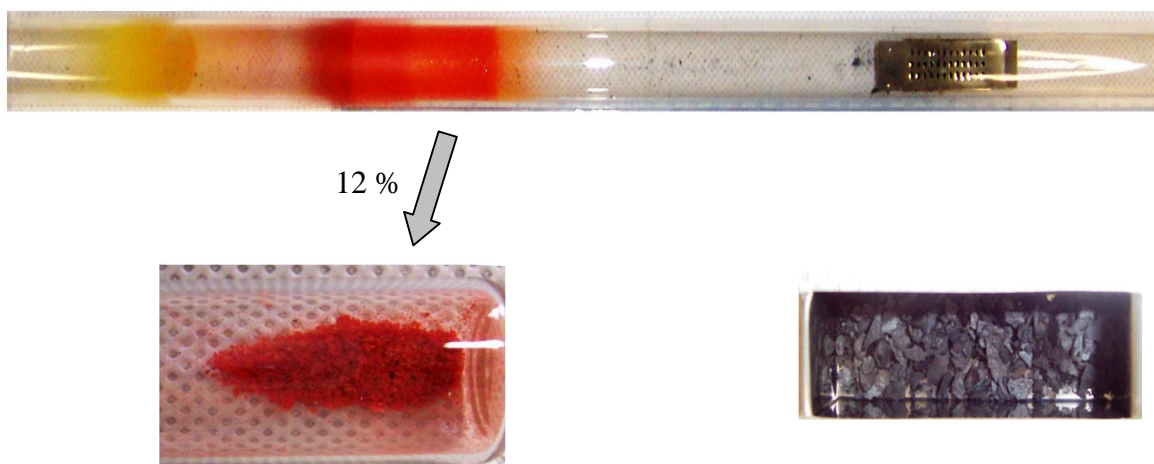


Abbildung 6.3.1: Fraktionsrohr nach durchgeführter Gradientensublimation von **1,3,5-TTB-6F**.

Abbildung 6.3.1 lässt erkennen, dass sich ein Teil der Substanz während der Gradientensublimation zersetzt hat und als Rückstand im Materialträger verblieben ist. Daher hätte vermutlich eine Erhöhung der Sublimationstemperatur zu einer verringerten Ausbeute geführt. Im Vergleich zu **TTB-1,3,5** konnte die Ausbeute jedoch auf 12 % vervierfacht werden. Demnach sind die erreichten 12 % insgesamt als gut zu bewerten.

6.4. Bauteilcharakterisierung von 1,3,5-TTB-6F

Das durch Zonensublimation aufgereinigte 1,3,5-TTB-6F wurde aus der Gasphase, mit 1 \AA/s in Bottom-Gate-Bottom-Contact-Architektur, bei einer Substrattemperatur von 130°C prozessiert. Der Isolator wurde zuvor mit HMDS behandelt. Für eine Kanallänge $L = 20 \text{ \mu m}$ sind repräsentative Ausgangskennlinien in Abbildung 6.4.1 wiedergegeben. Rechts im Bild befinden sich die entsprechende Transferkennlinie für $U_D = 60 \text{ V}$ sowie der zugehörige Gate-Leckstrom.

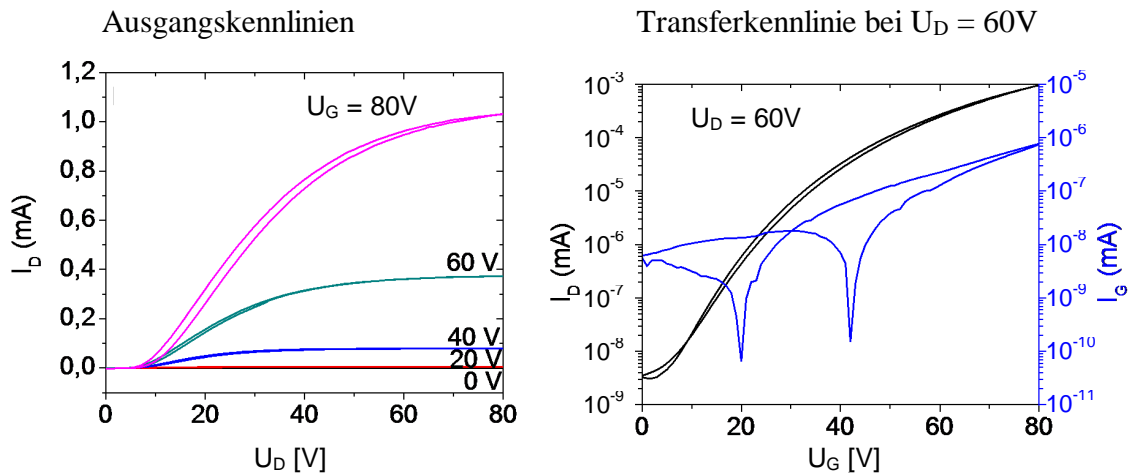


Abbildung 6.4.1: links, Ausgangskennlinienschar und rechts, Transferkennlinie sowie Gate-Leckstrom bei $U_D = 60 \text{ V}$ für **1,3,5-TTB-6F** in Bottom-Contact-Bauweise, mit HMDS modifizierter SiO_2 -Isolatoroberfläche. ($W = 10 \text{ mm}$, $L = 20 \text{ \mu m}$, $C_i = 16.9 \text{ nF/cm}^2$).

Das Bauteil arbeitet unipolar als n-Typ. Bei $U_D = 60 \text{ V}$ kann eine Ladungsträgermobilität von $\mu_e = 0.09 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Schwellspannung $U_{th} = 31.5 \text{ V}$ bestimmt werden. Auffällig ist, dass die Ladungsträgermobilität stark von der Kanallänge L abhängig ist. Abbildung 6.4.2 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Kanallänge und Elektronenleitfähigkeit (schwarz), sowie Kanallänge und Schwellspannung (blau).

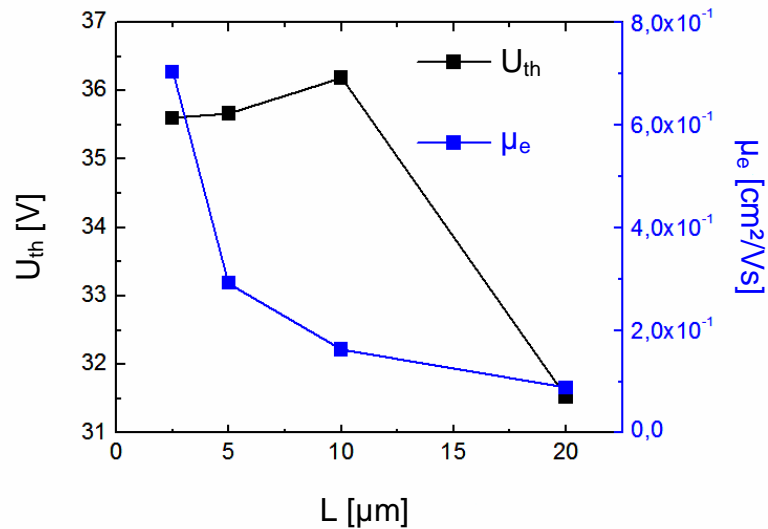


Abbildung 6.4.2: Elektronenmobilität und Schwellspannung für die Kanallängen $L = 2.5 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ und $20 \mu\text{m}$.

Man erkennt sehr gut, dass die Elektronenmobilität bei $L < 5 \mu\text{m}$ sprunghaft zunimmt. Insgesamt beträgt der Unterschied der Elektronenmobilität zwischen $20 \mu\text{m}$ und $2.5 \mu\text{m}$ Kanallänge fast eine Größenordnung. Bei einer Kanallänge von $2.5 \mu\text{m}$ konnte so eine Elektronenmobilität von $0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen werden. Da die Schwellspannung in diesem Bereich nahezu konstant ist, muss die Ursache innerhalb der Halbleiterphase liegen. Abbildung 6.4.3 zeigt einen Topographievergleich zwischen einem **1,3,5-TTB-6F**- und einem **DT-4F**-Film anhand zweier AFM-Aufnahmen (DT-4F im Kasten am rechten unteren Bildrand).

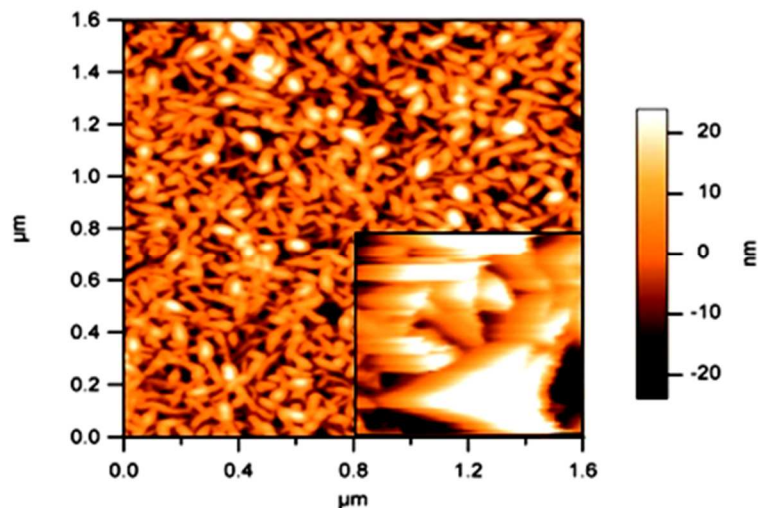


Abbildung 6.4.3: AFM-Aufnahmen eines 60 nm **1,3,5-TTB-6F**-Films, der bei 130°C Substrattemperatur auf ein HMDS modifiziertes SiO_2 -Substrat prozessiert wurde. Der quadratische Bereich, am rechten unteren Bildrand, zeigt den entsprechenden Ausschnitt eines **DT-4F**-Filmes, prozessiert unter den Bedingungen der maximal erreichten Elektronenmobilität.

Die Korngröße des **1,3,5-TTB-6F**-Films liegt deutlich unterhalb der Korngröße der Vergleichsverbindung **DT-4F**. Dies würde erklären, warum der Transportwiderstand der Halbleiterphase so deutlich mit der Kanallänge steigt und die Mobilität abnimmt. Da die Schwellspannung mit > 30 V recht hoch ist, könnte das System, in Bezug auf Modifikation der Isolator-Oberfläche, noch nicht in dem Maße ausoptimiert sein, wie es bei **DT-4F** der Fall ist. Beispielsweise liefert **DT-4F** unter ähnlichen Bedingungen (auf HMDS modifizierter Isolator-Oberfläche bei 130°C Substrattemperatur prozessiert) eine Mobilität von 0.063 cm²/Vs, bei einer Schwellspannung von 18V. Daher sind die ermittelten Werte für **1,3,5-TTB-6F** als durchaus positiv zu bewerten und bieten noch erhebliches Entwicklungspotential. Abbildung 6.4.4 zeigt die ermittelte Elektronenmobilität von **1,3,5-TTB-6F** im Kontext der anderen synthetisierten Elektronenleiter. In Tabelle 6.4.1 sind die Werte der Elektronenmobilitäten und der Schwellspannungen für die Kanallängen von 2,5 μm und 20 μm aufgeführt. Zusätzlich ist die Gesamtausbeute aus Synthese und Aufreinigung angegeben.

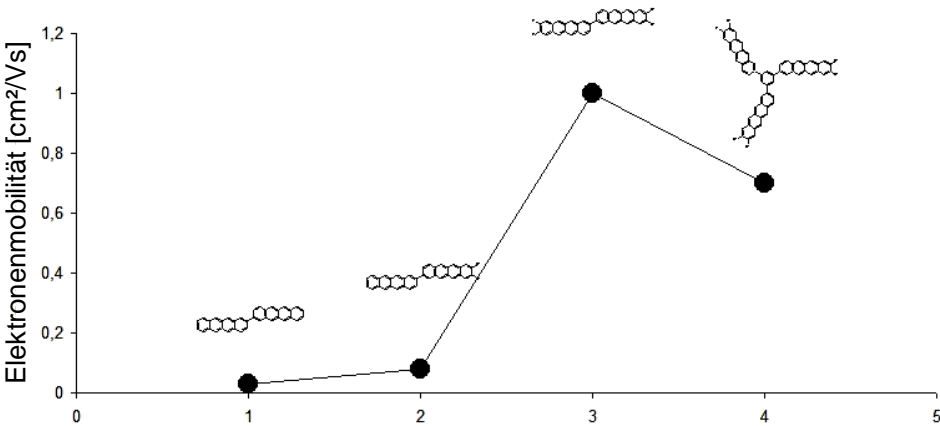


Abbildung 6.4.4: Gegenüberstellung von Elektronenmobilitäten μ_e der im Transistor untersuchten n-Leiter.

Tabelle 6.4.1: Lochmobilitäten μ_e , Schwellspannungen U_{th} für $L = 2,5\ \mu\text{m}$ und $20\ \mu\text{m}$, sowie die Gesamtausbeute aus Synthese und Aufreinigung von **1,3,5-TTB-6F**.

Verbindung	Struktur	μ_e [cm ² /Vs]	U_{th} [V]	Ausbeute [%]
1,3,5-TTB-6F		0.09 [L=20 μm]	31.5	3.2
		0.7 [L=2.5 μm]	35.7	

Folglich lässt sich bezüglich der ursprünglichen Fragestellung festhalten, dass sich mit Fluor als Akzeptor-Substituent und sternförmiger Molekülgeometrie, n-leitende Eigenschaften und Löslichkeit vereinen lassen. Die Solubilität konnte aber nicht, in dem für Nass-Prozessierung erforderlichem Maße, gesteigert werden.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit verfolgte zwei Ziele. Zuerst sollte überprüft werden, ob sich die Solubilität durch geeignete synthetische Modifikation von Ditetracen steigern lässt. Die zweite Fragestellung war, in wie weit sich die Elektronen leitenden Eigenschaften durch entsprechende Substituenten hervorheben lassen.

Für Molekülstrukturen mit erhöhter Löslichkeit ergaben sich folgende Ansatzpunkte. Einerseits, die Anknüpfung von terminalen Oxyalkyl-Seitenketten an das Basismolekül Ditetracen (Strategie A) und andererseits, die Störung der zwischenmolekularen Wechselwirkung durch gewinkelte (Strategie B) und sternförmige (Strategie C) Molekülgeometrien. Hierzu wurden jeweils unterschiedliche Verbindungen nach einem „Baukastenprinzip“ synthetisiert. Dies sieht vor, dass die Synthese der Zielverbindungen über so genannte Schlüsselverbindungen durchgeführt wird. Abweichend zu der von M. Roth^[119] publizierten DT-Synthese, erfolgt die Dimerisierung nach der neuen Route früher in der Synthesesequenz. Die entsprechende Schlüsselverbindung ist das **BisBCB**.

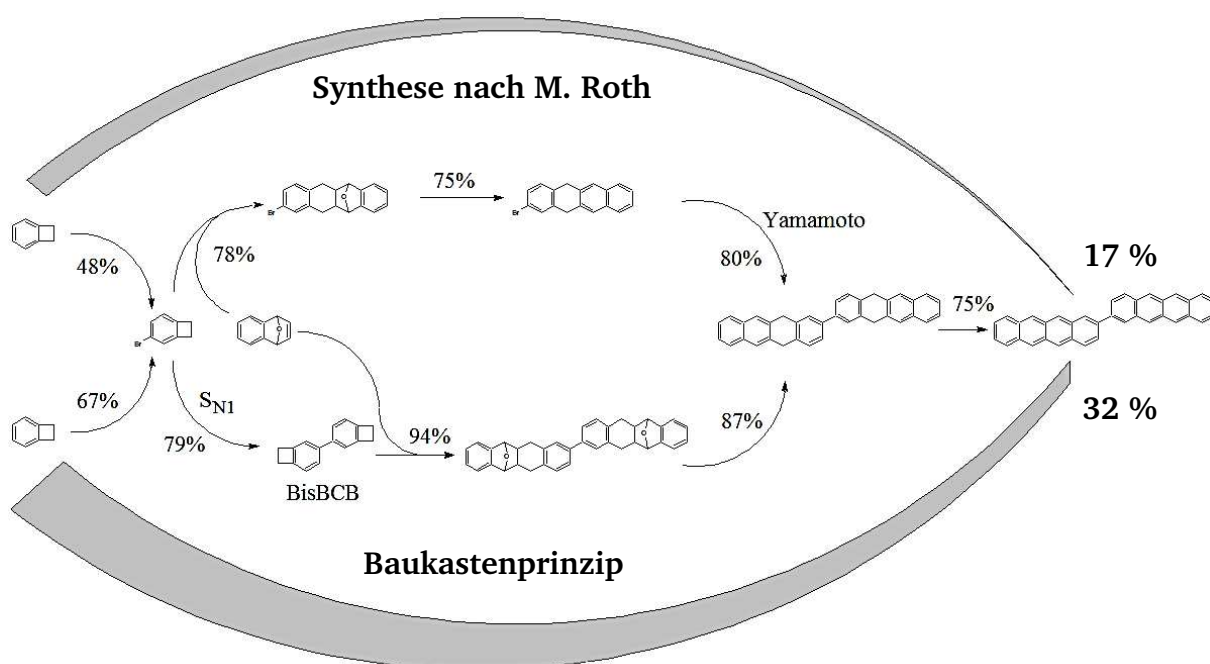


Abbildung Z1: Vergleich der optimierten Ditetracen-Synthese mit der nach M. Roth^[119].

Durch die vorgezogene Dimerisierung kann auf homogene Katalyse verzichtet werden. Durch eine insgesamt gesteigerte Syntheseeffizienz liefert sie deutlich höhere Ausbeuten. Dies führt im Fall einer industriellen Synthese zu erheblichen Kostenvorteilen. Nach dieser Syntheseroute konnte die Ausbeute bei der Ditetracen-Herstellung von 17% auf 32% gesteigert werden.

Die Ergebnisse zu den Untersuchungen der Löslichkeit sind in Abbildung Z2 graphisch zusammengefasst.

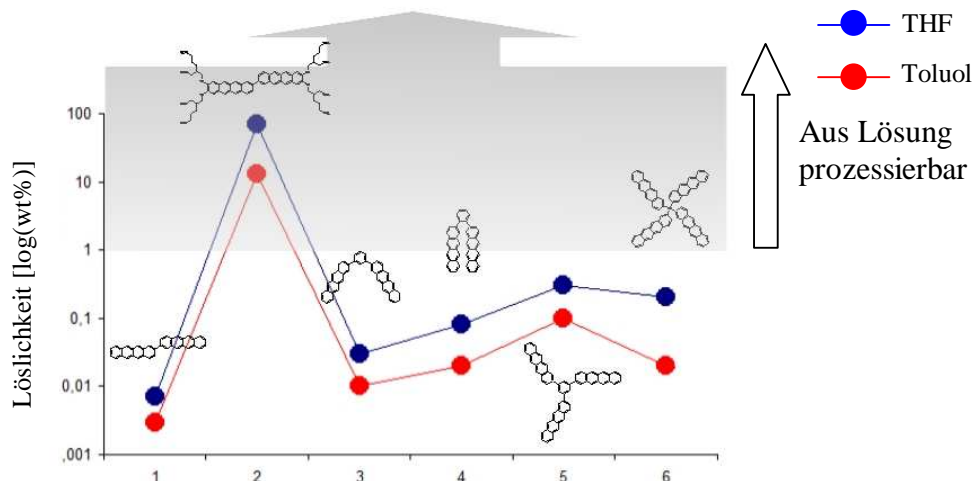


Abbildung Z2: Löslichkeit der synthetisierten Verbindungen in Toluol und Tetrahydrofuran.

Wie man sieht, erbrachte Strategie **A**, mit der Verbindung **EHO₄-DT**, die höchsten Werte. In Toluol konnte eine Solubilität von 8 wt% ermittelt werden, in THF sogar von 32 wt% und genügte somit den Anforderungen für eine Bauteilherstellung aus Lösung. Die Strategien **B** und **C**, mit den Verbindungen **DTB-1,2** und **DTB-1,3**, sowie **TTB-1,3,5** und **TTSi**, zeigten mit Werten zwischen 0,01 % und 0,8 % einen weniger stark ausgeprägten Effekt auf die Solubilität und konnten somit nicht aus Lösung prozessiert werden. Aus der Bauteilcharakterisierung wurden bei den untersuchten Verbindungen folgende Ladungsträgermobilitäten im p-Band ermittelt:

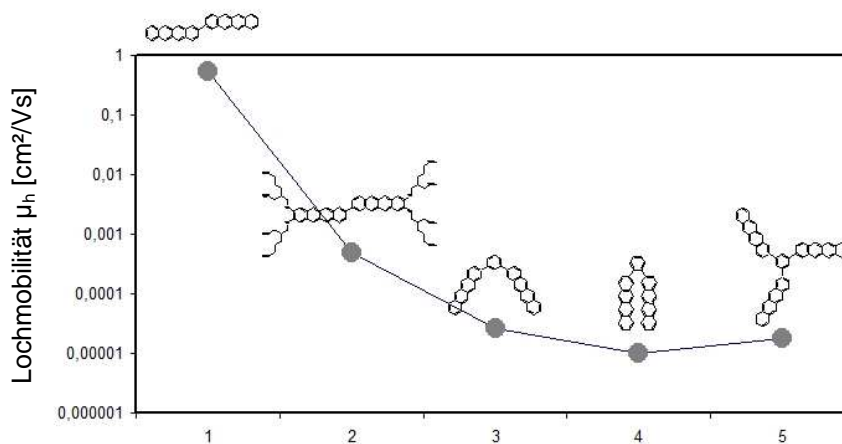


Abbildung Z3: Lochmobilitäten μ_h der im Transistor untersuchten p-Halbleiter im Vergleich.

Der Lochtransport aller Verbindungen war der Referenzverbindung **DT**, mit Werten zwischen $9,8 \cdot 10^{-6}$ cm²/Vs und $4,8 \cdot 10^{-4}$ cm²/Vs, um wenigstens drei Größenordnungen unterlegen. Vermutlich ist dieser Effekt auf eine ungünstigere Schichtmorphologie des Halbleiters, mit verringerter zwischenmolekularer Orbitalüberlappung, zurückzuführen. Im Vergleich zu **DT**, wurde bei **EHO₄-DT** eine geringere Kristallinität der Phase bestimmt. Des Weiteren konnte

eine verringerte Synthesausbeute mit steigender Molekülmasse beobachtet werden. Die Aufreinigung über die Gasphase war aufgrund der erhöhten Sublimationstemperaturen erschwert.

Hinsichtlich der zweiten Fragestellung, ob die Elektronenleitfähigkeit von Ditetracen durch Akzeptor-Substituenten gesteigert werden kann, wurden Derivate mit 2, 4, und 8 Fluor-Substituenten synthetisiert und im Bauteil charakterisiert. Während bei dem Derivat **DT-2F** mit zwei Fluor-Substituenten ein ambipolarer Ladungstransport beobachtet werden konnte, zeigte die Verbindung mit vier Fluoratomen (**DT-4F**) die Charakteristik eines reinen Elektronenleiters. Somit konnte eindrucksvoll und erstmalig am Ditetracen demonstriert werden, dass über die Zahl der Fluoratome, die Arbeitsweise als p- bzw. n-Leiter an einem Oligoacen einstellbar ist. Darüber hinaus wurden im Fall von **DT-4F** hervorragende Ladungsträgermobilitäten im n-Band von bis zu $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beobachtet. Das stellt für Elektronen leitende Acene einen Spitzenwert dar. Zusätzlich ist die erzielbare Ausbeute bei **DT-4F** mit 32 % über alle Synthesestufen, inkl. Gradientensublimation, hoch. Über **DT-8F** und den höheren Substitutionsgrad mit 8 Fluor-Gruppen können keine Aussagen getroffen werden, da die Sublimationstemperatur, unter den Bedingungen der Gradientensublimation, oberhalb der Zersetzungstemperatur lag. Auch wenn **DT-4F** über eine hervorragende Elektronenleitfähigkeit verfügt, so ist dieses Ergebnis unter Miteinbezug der ersten Fragestellung, hinsichtlich Löslichkeit, unbefriedigend. Deshalb stellte sich additiv die Frage, ob man in Kombination mit den untersuchten Strategien zur Steigerung der Solubilität, einen löslichen n-Leiter gewinnen kann. Aus diesen Überlegungen stellte die Verknüpfung von sternförmigen Derivaten mit >4 Fluor-Atomen den besten Lösungsansatz dar. Unter Erhalt der Elektronen-leitenden Eigenschaften, kann so die höchste Löslichkeit erzielt werden. Vor diesem Hintergrund wurde die Verbindung **1,3,5-TTB-6F** synthetisiert, auf Solubilität hin untersucht und im Bauteil charakterisiert. Der Halbleiter zeigte wie erwartet eine Löslichkeit von 0.7 wt% in THF und im Bauteil Elektronenmobilitäten von bis zu $0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Auch wenn die Löslichkeit für ein Nass-Verfahren unzureichend ist, so kann doch gezeigt werden, dass die hohen Ladungsträgermobilitäten bei gesteigerter Löslichkeit erhalten bleiben. Die Übertragung der in dieser Arbeit vorgestellten Grundprinzipien auf kleinere Moleküle, könnte in Zukunft aus Lösung prozessierbare n-Leiter hervorbringen.

7. Experimenteller Teil

7.1. Laborausstattung

Die synthetischen Arbeiten wurden in einem Chemielabor mit Abzug und Schlenk-Apparatur durchgeführt. Neben Standard-Laborequipment wie diversen Glasgerätschaften, Magnetheizrührer und Rotationsverdampfer, standen auch eine Blitz-Vakuum-Pyrolyse-Apparatur^[119] und eine Glove-Box zur Verfügung. Für die chromatographischen Reinigungsschritte wurde Kieselgel mit einer Korngröße von 40-60 μm verwendet.

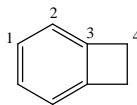
7.2. Edukte und Lösungsmittel

Die Edukte für die beschriebenen Synthesevorschriften waren zum Zeitpunkt der praktischen Arbeiten, von Unternehmen wie ABCR, Fisher-Scientific, Fluka oder Sigma-Aldrich kommerziell erhältlich. Ihr Einsatz erfolgte ohne weitere Aufreinigungsschritte. Die Lösungsmittel wurden vor der Anwendung am Rotationsverdampfer destilliert, absolutierte Lösungsmittel über Natrium/Benzophenon und Stickstoffatmosphäre getrocknet und vor der Benutzung frisch destilliert.

7.3. Strukturanalysen

Die Verifizierung der Strukturen erfolgte mittels Kernresonanz-Spektroskopie. Für die Aufnahme der Spektren wurde ein ARX300-Spektrometer oder ein DRX500 Spektrometer der Firma Bruker eingesetzt. Die deuterierten Lösungsmittel CDCl_3 , CD_2Cl_2 sowie THF- d_8 , wurden von der NMR-Abteilung der TU-Darmstadt bezogen. Unlösliche Verbindungen wurden via Massenspektrometrie, in einem FINNIGAN MAT 95 Spektrometer mit EI-Ionisierung, untersucht.

7.4. Benzocyclobuten (BCB)

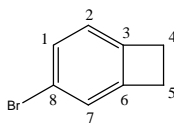


In den 250-mL-Rundkolben der Pyrolyseapparatur^[119] werden 100 g [711 mmol] α -Chlor-o-Xylol eingewogen. Die Ofentemperatur wird auf 795°C und der Edukt-Kolben auf 35°C temperiert. Die Pyrolyse erfolgt bei einem Druck von 10^{-2} bar, wobei das Produkt in einer Kühlfalle bei -30°C und der Chlorwasserstoff bei -196°C einkondensiert wird. Anschließend wird das Produkt mit wässriger NaOH-Lösung aufgetaut und neutralisiert. Die organische Phase wird mit einem Scheidetrichter separiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Man erhält 58.6 g (80 %) einer klaren, gelben Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.25 (d, 2H,H-1); 7.10 (d, 2H,H-2); 3.24 (s, 4H,H-4)ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 146.06 (C-3); 126.68 (C-2); 122.69 (C-1); 29.78 (C-4) ppm.

7.5. 4-Brombenzocyclobuten (BrBCB)

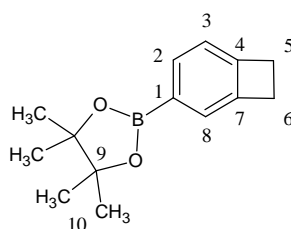


In einem 1-L-Zweihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter, Waschflasche und Eisbad, werden 100 g [960 mmol] 4-Brombenzocyclobuten und 1 g [3.5 mmol] Natriumdodecylsulfat in 600 mL Wasser dispergiert. Unter Ausschluss von Licht, tropft man langsam 49.4 mL [960 mmol, 1Äq] Brom hinzu und rührt das Gemisch für eine weitere Stunde. Das Reaktionsgemisch wird durch Zugabe von Natriumhydroxid neutralisiert. Die organische Phase wird separiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Man destilliert fraktioniert bei $p = 2 \cdot 10^{-2}$ bar und einer Kopftemperatur von $T = 52^\circ\text{C}$. Das erhaltene Produkt wird zusätzlich chromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und *n*-Hexan als mobile Phase aufgereinigt. Man erhält 117 g (67 %) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.35 (d, 1H,H-1); 7.21 (s, 1H,H-7); 6.94 (d, 1H,H-2); 3.23 (m, 4H,H-4,H-5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 147.44 (C-3); 144.34 (C-6); 130.02 (C-7); 126.07 (C-2); 124.48 (C-1); 120.63 (C-8); 29.61 (C-4); 29.33 (C-5) ppm.

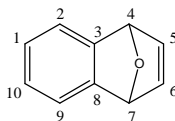
7.6. Benzocyclobuten-4-yl-pinakolborolan (PinBCB)



In einem 500-mL-Mehralskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter, Septum und Ethanol-Kältebad werden unter Schutzgas (Argon) 15 g [82 mmol] Brombenzocyclobuten in 200 mL *abs.* Diethylether vorgelegt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend erfolgt langsam die Zugabe von 52 mL [83 mmol] 1.6 M *n*-BuLi, wobei sich die Lösung bereits nach wenigen Tropfen orange verfärbt und ein weißer Niederschlag ausfällt. Der Ansatz wird für eine weitere Stunde gerührt, bevor die tropfenweise Zugabe von 17 mL Isopropoxy-Pinakolborolan in 6 mL *abs.* THF erfolgt. Hierbei löst sich der Niederschlag wieder auf und der Ansatz wird über Nacht weiter gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel i.V. entfernt, 50 mL Wasser zugegeben und dreimal, mit jeweils 100 mL Methylenchlorid, extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat wird das Produkt chromatographisch (*n*-Hexan/Methylenchlorid, 1:1 als mobile Phase, Kieselgel als stationäre Phase) gereinigt. Man erhält 14.7 g (78 %) **PinBCB** als schwach gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.67 (d, 1H,H-3); 7.48 (s, 1H,H-8); 7.08 (d, 1H,H-2); 3.21 (m, 4H,H-5,H-6); 1.34 (s; 12H,H-10) ppm.

7.7. 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin (EN)

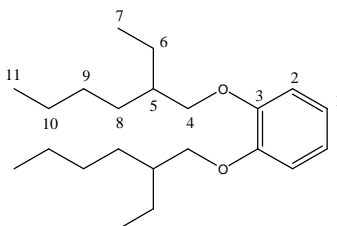


In einem 2-L-Schlenkkolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Ethanol-Kältebad, werden unter Schutzgas (Argon) 271.8 g [1.4 mol] 1-Brom-2-chlorbenzol in 1000 mL *abs.* Furan gelöst und auf -70 °C temperiert. Langsam werden 560 mL [1.4 mol, 1 Äq] 2.5 M *n*-BuLi (*n*-Hexan) zugetropft und, nach beendeter Zugabe, noch 2 h weiter gerührt. Anschließend wird der Ansatz auf RT gebracht, das Furan i.V. entfernt und der organische Rückstand dreimal mit je 250 mL Wasser extrahiert. Das Produkt wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 151 g (75 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.17 (dd, 2H, H-2, H-9); 6.94 (d, 2H, H-5, H-6); 6.88 (dd, 2H, H-1, H-10); 5.63 (d, 2-H, H-4, H-7) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 148.96 (C-3, C-8); 142.97 (C-5, C-6); 124.94 (C-2, C-9); 120.21 (C-1, C-10); 82.27 (C-4, C-7) ppm.

7.8. 1,2-Di(2-ethylhexyl-1-oxy)benzol (EHO₂B)

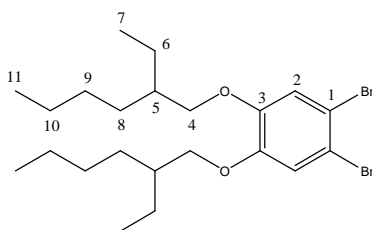


In einem 1000-mL-Dreihalskolben mit Inertgas-Anschluss, Magnetrührer und Tropftrichter, werden 15 g [136 mmol] Catechol und 61 g [1088 mmol, 8 Äq.] Kaliumhydroxid vorgelegt und anschließend mit 300 mL *abs.* DMSO versetzt. Es wird solange gerührt, bis sich der Ansatz wieder auf RT abgekühlt hat. Anschließend tropft man langsam 78.8 g [408 mmol, 3 Äq.] entgastetes Ethylhexylbromid hinzu und lässt den Ansatz für 12 h rühren. Zur Aufarbeitung werden 500 mL *n*-Hexan zugegeben und zehnmal mit jeweils 200 mL gesättigter Kochsalzlösung extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Das Produkt wird chromatographisch, mit

Kieselgel als stationäre und einem Gemisch aus *n*-Hexan/ Dichlormethan (1:1) als mobile Phase, aufgereinigt. Man erhält 30.2 g (67 %) eines viskosen, klaren Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 6.92 (s, 4H,H-1,H-2); 3.90 (d, 4H,H-4); 1.8 (m, 2H, H-5); 1.3-1.65 (m, 16H,H-6,H-8-10); 0.98 (t, 9-H,H-7,H-11) ppm.

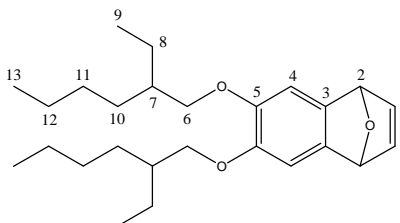
7.9. 4,5-Dibrom-1,2-di(2-ethylhexyl-1-oxy)benzol ($\text{Br}_2\text{EHO}_2\text{B}$)



In einem 1-L-Zweihalskolben mit Eisbad, Magnetrührer, Tropftrichter und Waschflasche, werden 21.1 g [63.2 mmol] 1,2-Di(-2-ethylhexyl-1-oxy)benzol, 300 mg [1.2 mmol] Iod in 500 mL Dichlormethan gelöst und langsam 6.5 mL [126.4 mmol, 2 Äq] Brom zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch für weitere 12 h bei RT gerührt und anschließend mit NaOH-Lösung neutralisiert. Man wäscht die organische Phase dreimal mit je 100 mL Wasser, Magnesiumsulfat und engt die filtrierte Lösung am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wird in 50 mL *n*-Hexan aufgenommen und über eine präparative Kieselgel-Fritte, mit *n*-Hexan als Eluent, gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 26.7 g (97 %) eines leicht gelben Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.11 (s, 2H,H-2); 3.95 (d, 4H,H-4); 1.65 (m, 2H,H-5); 1.35-1.65 (m, 16H,H-6, H-8-10); 0.92 (t, 9-H,H-7, H-11) ppm.

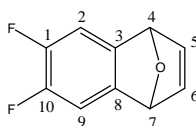
7.10. 6,7-Di(2-ethylhexyl-1-oxy)-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin (EHO₂EN)



In einem 1-L-Schlenkkolben mit Inertgas-Anschluss, Magnetrührer, Tropftrichter, Septum und Ethanol-Kältebad, werden 11.8 g [24 mmol] 4,5-Dibrom-1,2-di(2-ethylhexyl-1-oxy)benzol in 500 mL *abs.* Furan gelöst, auf -80°C temperiert und langsam 15 mL [24 mmol, 1Äq] 1.6M *n*-BuLi zugetropft. Anschließend lässt man das Reaktionsgemisch auf RT erwärmen und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit je 150 mL Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 8.3 g (86 %) eines gelben Öls.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.12 (d, 2H, H-1); 6.96 (s, 4H, H-4); 5.60 (d, 2H, H-2); 3.83 (d, 4H, H-6); 1.73 (m, 2H, H-7); 1.31-1.60(m, 16H, H-8, H-10-12); 0.92 (t, 9-H, H-9, H-13) ppm.

7.11. 6,7-Difluoro-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin (DF-EN)

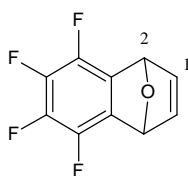


In einem 500-mL-Schlenkkolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Ethanol-Kältebad, werden 25 g [90 mmol] 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol in 100 mL *abs.* Furan unter Schutzgas (Argon) gelöst und auf -80 °C temperiert. Anschließend erfolgt langsam die Zugabe von 36 mL [90 mmol, 1 Äq] 2.5 M *n*-BuLi. Nach beendeter Zugabe lässt man den Ansatz auf RT erwärmen und für weitere 2 h rühren. Danach wird das Furan i.V. entfernt, 100 mL Wasser zugegeben und dreimal mit jeweils 100 mL Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Nach chromatographischer Aufreinigung, mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus Essigester/*n*-Hexan (2:8) als mobile Phase, erhält man 12.8 g (77 %) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.09$ (t, 2H, H-2, H-9); 7.03 (s, 2H, H-5, H-6); 5.67 (d, 2H, H-4, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 148.97, 148.77$ (C-1, C-10); 145.70, 145.65 (C-3, C-8); 143.11 (C-5, C-6); 110.82 (C-2, C-9); 82.13 (C-4, C-7) ppm.

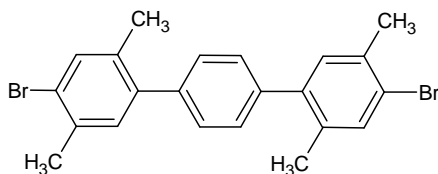
7.12. 5,6,7,8-Tetrafluoro-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin (TF-EN)



In einem 1-L-Schlenkkolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Ethanol-Kältebad werden 50 g [247 mmol] 1-Chlor-2,3,4,5,6-pentafluorbenzol in 360 mL *abs.* Furan unter Schutzgas (Argon) gelöst und auf $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperiert. Anschließend erfolgt das langsame Zutropfen von 99 mL [247 mmol, 1 Äq] 2.5 M *n*-BuLi. Nach beendeter Zugabe lässt man den Ansatz auf RT erwärmen und für weitere 12 h rühren. Danach wird das Furan i.V. entfernt, 300 mL Wasser zugegeben und dreimal mit jeweils 150 mL Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Durch Umkristallisation aus einem Gemisch aus *n*-Hexan/Dichlormethan (1:1), erhält man nach Filtration und Trocknung 42 g (79 %) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.09$ (s, 2H, H-1); 6.02 (s, 2H, H-2) ppm.

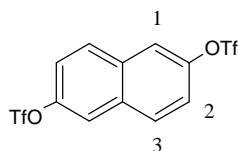
7.13. 4,4“-Dibrom-2,5,2“,5“-tetramethyl-*p*-terphenyl



In einem 500-mL-Rundkolben mit Magnetrührer, Heizbad und Rückflusskühler werden 1.6 g [3.6 mmol] Benzol-1,4-diboronsäure-bis(1,3-propandiol)ester, 42.94 g [163 mmol] Dibromdimethylbenzol und 300 mg [260 μ mol] $[P(Ph_3)_4]Pd$ und 5.6 g [40.5 mmol] K_2CO_3 (als wässrige Lösung) in 200 mL Toluol an der Schlenk-Apparatur entgast und unter Argon 12 h unter Rückfluss gerührt. Der Ansatz wird anschließend dreimal mit je 50 mL Wasser extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Produkt in *n*-Hexan ausgefällt. Man erhält 2.6 g (72%) 4,4“-Dibrom-2,5,2“,5“-tetramethyl-*p*-terphenyl.

Massenspektrometrie (EI): $m/z = 444$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{22}H_{20}Br_2$: 444.20).

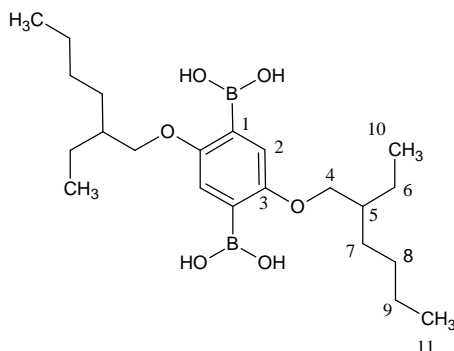
7.14. 2,6-Naphthalin-2,6-bistriflat



In einem 1-L-Rundkolben mit Tropftrichter werden 3.5 g [20.1 mmol] 2,6-Dihydroxynaphthalin und 4.8 g [200.5 mmol] Lithiumhydroxid in iem Gemisch aus 300 mL Toluol und 50 mL Wasser gelöst und mit Eiswasser gekühlt. Anschließend tropft man langsam 13.6 g [48.1 mmol] Trifluormethansulfonsäureanhydrid hinzu, rührt für 30 Minuten bei 0°C und für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und das Produkt mit Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man 7.2 g (85 %) eines farblosen Feststoffs.

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.03$ (d, 2H,H-3); 8.87 (s, 2H,H-1); 7.52 (m, 2H,H-2) ppm;

7.15. 1,4-Di(2-ethylhexyl-1-oxy)-2,5-phenyldiboronsäure

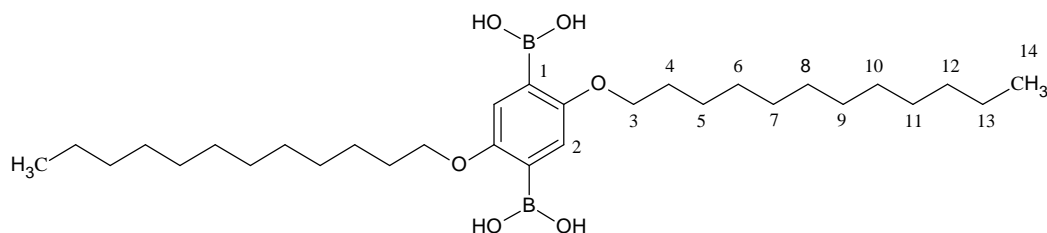


In einem 250-mL-Rundkolben mit Magnetrührer und Eisbad werden unter Schutzgas 5.0 g [10.2 mmol] 2,5-Dibrom-1,4-di(2-ethylhexyl-1-oxy)benzol in 50 mL *abs.* Diethylether bei 0 °C suspendiert und langsam mit 8.1 mL [20.3 mmol, 2 Äq] *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan) umgesetzt. Nach 12 h Reaktionszeit gibt man bei -70 °C 4.5 mL [40.6 mmol, 4 Äq] Trimethylborat in 25 mL Diethylether hinzu und rührt den Ansatz nach dem Auftauen für weitere 12 h bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 20 mL 2N HCl wird der Ansatz für weitere 24 h gerührt. Der sich bildende farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 3.4 g (80%) Produkt.

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 7.41 (s, 4H, H-1); 6.76 (s, 2H, H-2); 3.98 (d, 4H, H-4); 1.73 (m, 2H, H-5); 1.31-1.60 (m, 16H, H-6, H-7-H-9); 0.92 (t, 9H, H-10, H-11) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 157.78 (C3); 123.72 (C1), 117.85 (C2); 70.24 (C4); 39.22 (C5); 29.19 (C7); 27.60 (C6); 22.53 (C8); 21.50 (C9); 12.05 (C10); 9.16 (C11) ppm.

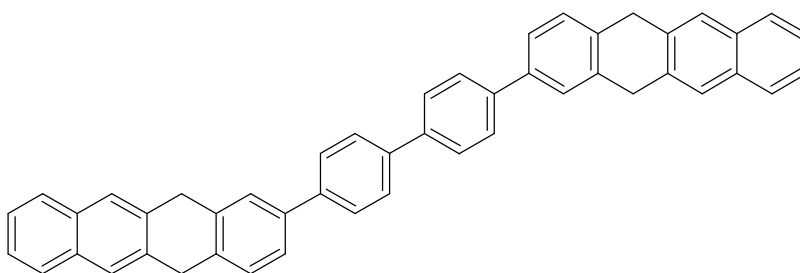
7.16. 1,4-Di(2-ethylhexyl-1-oxy)-2,5-phenyldiboronsäure



In einem 250-mL-Rundkolben mit Magnetrührer und Eisbad werden unter Schutzgas 5.0 g [8.3 mmol] 2,5-Dibrom-1,4-di(dodecyl-1-oxy)benzol in 50 mL *abs.* Diethylether bei 0 °C suspendiert und langsam mit 6.5 mL [16.5 mmol, 2Äq] *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan) umgesetzt. Nach 12 h Reaktionszeit gibt man bei -70 °C 3.2 mL [33.1 mmol, 4 Äq] Trimethylborat in 25 mL Diethylether hinzu und rührt den Ansatz nach dem Auftauen für weitere 12 h bei Raumtemperatur. Anschließend gibt man 20 mL 2N HCl und rührt den Ansatz für weitere 24 h. Der sich bildende farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 3.5 g (80%) Produkt.

¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.40 (s, 4H,H-1); 6.76 (s, 2H,H-2); 4.07 (d, 4H,H-3); 1.29 (m, 40H,H-5-H-14); 0.90 (t, 6H,H-15) ppm.

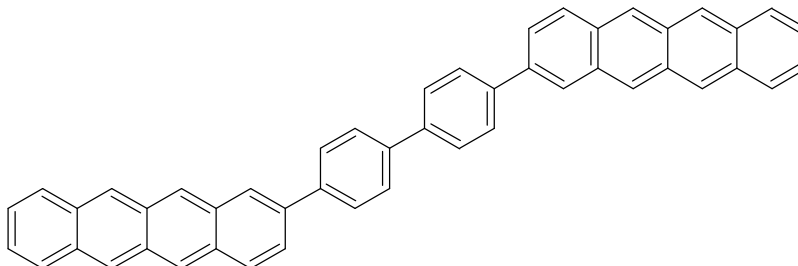
7.17. 4,4'-Di(5,12-dihydrotetracen-2-yl)-*p*-biphenyl



In einem 1-L-Rundkolben mit Magnetrührer und Rückflusskühler werden unter Schutzgas (Argon) 1.4 g [5.8 mmol] 4,4'-Biphenyldiboronsäure, 3.5 g [11.3 mmol] **DH-BrT**, 0.20 g [173 μ mol] [P(Ph₃)₄]Pd und 4 mL wässrige K₂CO₃ (8 M) in 300 mL Dioxan für drei Tage unter Rückfluss gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Dioxan und Methylenchlorid gewaschen. Man erhält 3.3 g (93%) Produkt.

Massenspektrometrie (EI): $m/z = 610$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{48}H_{34}$: 610.8).

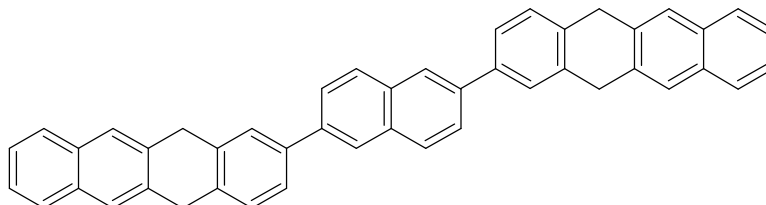
7.18. 4,4'-Di(tetracen-2-yl)-p-biphenyl (BP-DT)



In einem 500-mL-Zweihalskolben mit Magnetrührer, Inertgas-Anschluss (Ar) und Rückflusskühler werden 3.3 g [5.4 mmol] 4,4'-Di(5,12-dihydrotetracen-2-yl)-p-biphenyl und 3.7 g [16.2 mmol, 3 Äq] DDQ in 200 mL *abs.* Xylol für 120 h auf 150°C erhitzt. Anschließend lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das Produkt nach Zugabe von 50 mL Ethylacetat ab und wäscht den Rückstand mit weiteren 100 mL Ethylacetat. Der rote Feststoff wird zweimal in jeweils 100 mL Ethylacetat über einen Zeitraum von einer Stunde dispergiert, abfiltriert und über Nacht getrocknet. Man erhält 2.1 g (64 %) eines dunkelroten Feststoffs.

Massenspektrometrie (EI): $m/z = 606$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{48}H_{34}$: 606.8).

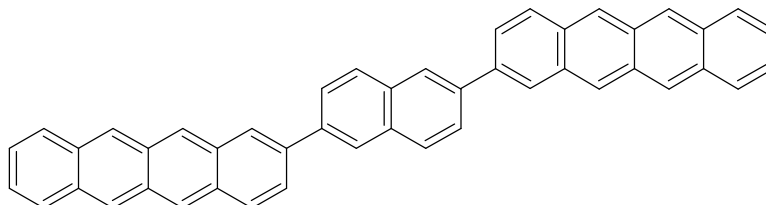
7.19. 2,6-Di(5,12-dihydrotetracen-2-yl)-naphthalen



In einem 1-L-Rundkolben mit Magnetrührer und Rückflusskühler werden unter Schutzgas (Argon) 1.0 g [4.7 mmol] 2,6-Naphthalinbistriflat, 1.7 g (9.7 mmol) **DH-BrT**, 250 mg [216 μ mol] $[P(Ph_3)_4]Pd$ und 2 mL wässrige K_2CO_3 (8 M) in 300 mL Dioxan für drei Tage unter Rückfluss gerührt. Der gefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Dioxan und Methylenchlorid gewaschen. Man erhält 1.0 g (37%) Produkt.

Massenspektrometrie (EI): $m/z = 584$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{46}H_{32}$: 584.8).

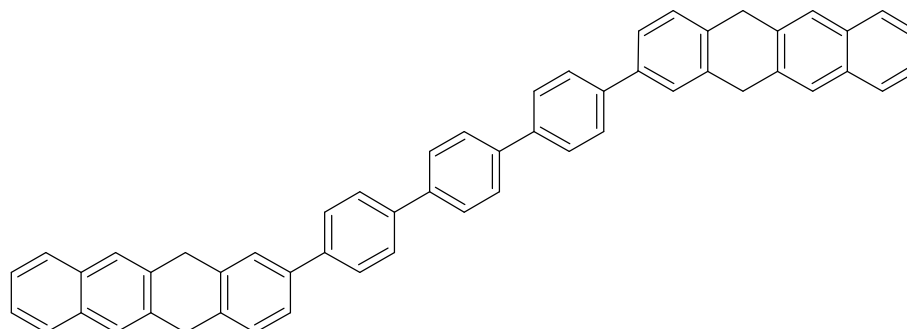
7.20. 2,6-Di(tetracen-2-yl)-naphthalen (N-DT)



In einem 500-mL-Zweihalskolben, versehen mit Magnetrührer, Inertgas-Anschluss (Ar) und Rückflusskühler werden 1.0 g [1.7 mmol] 2,6-Di(5,12-dihydrotetracen-2-yl)-naphthalen und 1.2 g [5.2 mmol, 3 Äq] DDQ in 100 mL *abs.* Xylol für 120 h auf 150°C erhitzt. Anschließend lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das Produkt nach Zugabe von 50 mL Ethylacetat ab und wäscht den Rückstand mit weiteren 100 mL Ethylacetat. Der rote Feststoff wird zweimal in jeweils 100 mL Ethylacetat über einen Zeitraum von einer Stunde dispergiert, abfiltriert und über Nacht getrocknet. Man erhält 503 mg (51 %) eines dunkelroten Feststoffs.

Massenspektrometrie (EI): $m/z = 581$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{46}H_{28}$: 580.7).

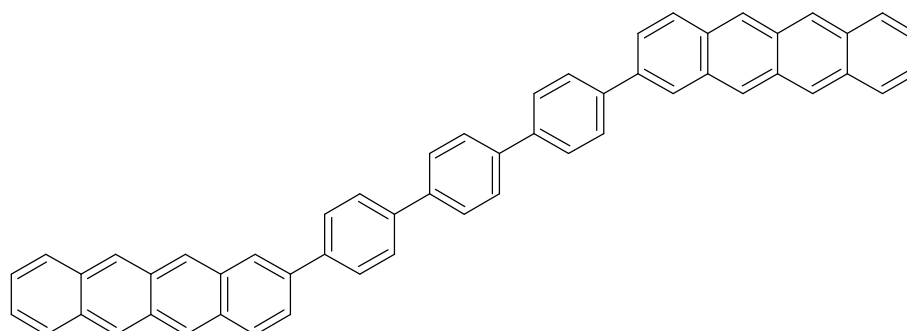
7.21. 4,4''-Di(5,12-dihydrotetracen-2-yl)-*p*-terphenyl



In einem 1-L-Rundkolben mit Magnetrührer und Rückflusskühler werden unter Schutzgas (Argon) 1.0 g [2.6 mmol] 4,4'-Dibrom-*p*-terphenyl, 2.0 g [5.6 mmol] **Epoxy-Pin-T**, 1.6 mL K₂CO₃ (8 M in Wasser) und 0.25 g [216 μmol] Pd[P(Ph)₃]₄ in 300 mL Toluol/Dioxan 1:2 für drei Tage unter Rückfluss erhitzt. Der gefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Toluol und Methylenchlorid gewaschen. Man erhält 1.1 g (60 %) Produkt.

Massenspektrometrie (EI): m/z = 686 (100%, M⁺; berechnet für C₅₄H₃₈: 686.9).

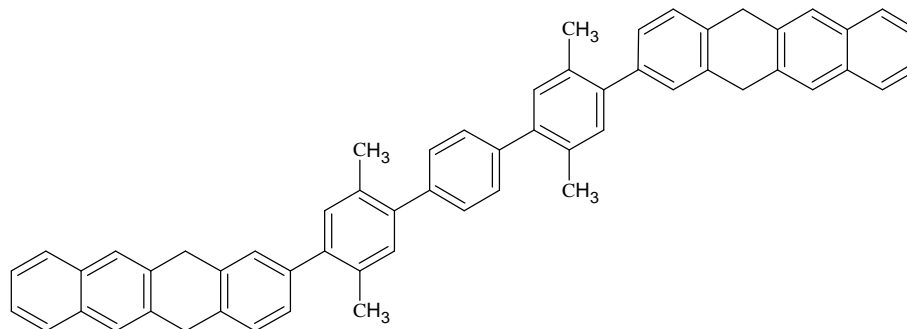
7.22. 4,4''-Di(tetracen-2-yl)-*p*-terphenyl (TP-DT)



In einem 500-mL-Zweihalskolben, versehen mit Magnetrührer, Inertgas-Anschluss (Ar) und Rückflusskühler werden 1.0 g [1.5 mmol] 4,4''-Di(5,12-dihydrotetracen-2-yl)-*p*-terphenyl und 1.0 g [4.4 mmol, 3 Äq] DDQ in 100 mL *abs.* Xylol für 120 h auf 150°C erhitzt. Anschließend lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das Produkt nach Zugabe von 50 mL Ethylacetat ab und wäscht den Rückstand mit weiteren 100 mL Ethylacetat. Der rote Feststoff wird zweimal in jeweils 100 mL Ethylacetat über einen Zeitraum von einer Stunde dispergiert, abfiltriert und über Nacht getrocknet. Man erhält 730 mg (73 %) eines dunkelroten Feststoffs.

Massenspektrometrie (EI): $m/z = 683$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{54}H_{34}$: 682.9).

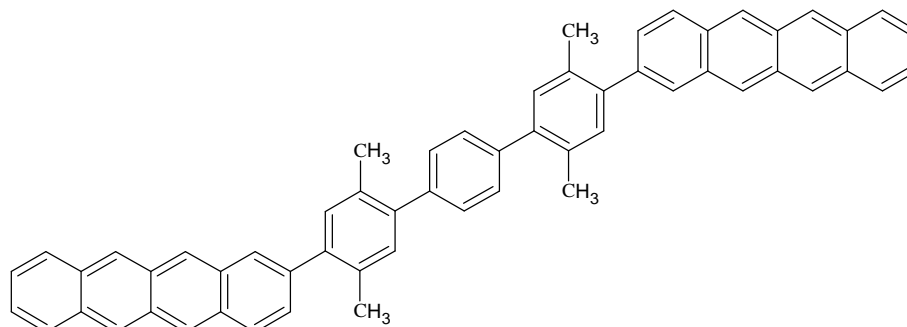
7.23. 2,5,2'',5''-Tetramethyl-4,4''-bis(5,12-dihydro-tetracen-2-yl)-*p*-terphenyl



In einem 500-mL-Rundkolben mit Magnetrührer und Rückflusskühler werden unter Schutzgas (Argon) 0.8 g [1.8 mmol] 4,4''-Dibrom-2,5,2'',5''-tetramethyl-*p*-terphenyl, 1.6 g [3.6 mmol] **Epoxy-Pin-T**, 0.25 g [216 μ mol] $[P(Ph_3)_4]Pd$ und 1.1 mL wässrige K_2CO_3 -Lsg (8M) in 200 mL Dioxan unter Argon für drei Tage unter Rückfluss gerührt. Der gefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert und mit Dioxan und Methylenchlorid gewaschen. Nach dem Trocknen i.V. erhält man 0.7 g (50%) Produkt.

Massenspektrometrie (EI): $m/z = 742$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{58}H_{46}$: 743).

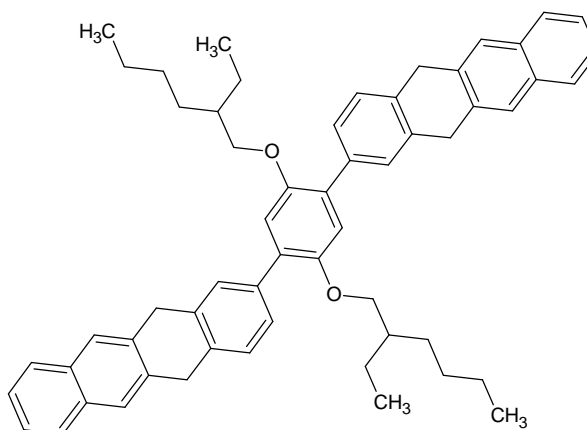
7.24. 2,5,2',5'-Tetramethyl-4,4'-bis(tetracen-2-yl)-p-terphenylen (TMTP-DT)



In einem 500-mL-Zweihalskolben, versehen mit Magnetrührer, Inertgas-Anschluss (Ar) und Rückflusskühler, werden 0.7 g [0.9 mmol] 2,5,2',5'-Tetramethyl-4,4'-bis(5,12-dihydrotetracen-2-yl)-p-terphenyl und 1 g [4.4 mmol] DDQ in 200 mL *abs.* Xylol für 5 Tage auf 150 °C erhitzt. Im Anschluss wird der Feststoff abfiltriert und der Rückstand 5 mal mit jeweils 200 mL Ethylacetat redispersiert und abfiltriert. Nach dem Trocknen erhält man 270 mg (41%) Produkt.

Massenspektrometrie (EI): $m/z = 739$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{58}H_{42}$: 739).

7.25. 2,5-Di(2-ethylhexyl-1-oxy)-1,4-di(5,12-dihydro-tetracen-2-yl)benzol

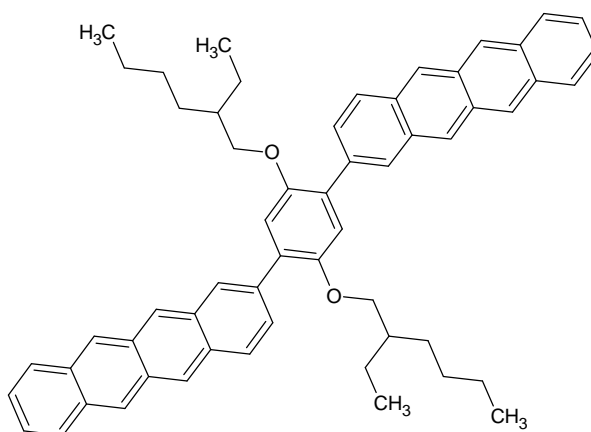


In einem 500-mL-Rundkolben mit Magnetrührer und Rückflusskühler werden unter Schutzgas (Argon) 4.1 g [9.7 mmol] 1,4-Di(2-ethylhexyl-1-oxy)-2,5-phenyldiboronsäure, 6.0 g [19.4 mmol] **DH-BrT** und 6.0g [43.4 mmol] K_2CO_3 in 250 mL *abs.* Xylol und 20 mL entgastem Wasser dispergiert. Die Reaktionen wird durch Zugabe von 70 mg [122 μ mol] $Pd(dba)_2$ und 75 mg [230 μ m] $P(o-Tol)_3$ in 20 mL *abs.* Xylol gestartet und der Ansatz für zwei

Tage unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird der gefallene Feststoff abfiltriert, mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 2.8 g (37 %) Produkt.

Massenspektrometrie (EI): $m/z = 790$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{58}H_{62}O_2$: 791.1).

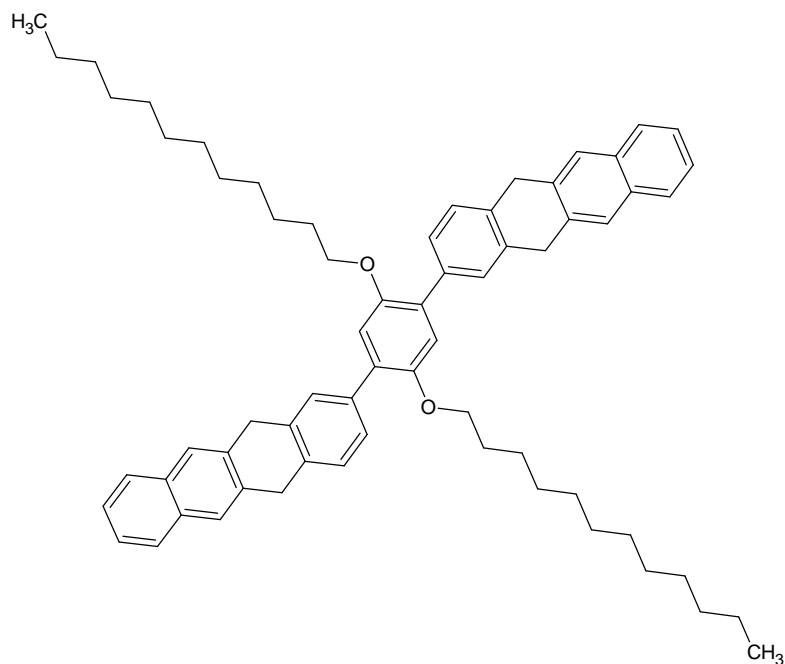
7.26. 2,5-Di(2-ethylhexyl-1-oxy)-1,4-di(tetracen-2-yl)benzol (EHO-P-DT)



In einem 500-mL-Zweihalskolben, versehen mit Magnetrührer, Inertgas-Anschluss (Ar) und Rückflusskühler werden 2.8 g [3.5 mmol] 2,5-Di(2-ethylhexyl-1-oxy)-1,4-di(5,12-dihydrotetracen-2-yl)benzol und 2.4 g [10.5 mmol, 3 Äq] DDQ in 250 mL *abs.* Xylol für 120 h auf 150°C erhitzt. Anschließend lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das Produkt nach Zugabe von 50 mL Ethylacetat ab und wäscht den Rückstand mit weiteren 100 mL Ethylacetat. Der rote Feststoff wird zweimal in jeweils 100 mL Ethylacetat über einen Zeitraum von einer Stunde dispergiert, abfiltriert und über Nacht getrocknet. Man erhält 2.3 g (84 %) eines dunkelroten Feststoffs.

Massenspektrometrie (EI): $m/z = 786$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{58}H_{58}O_2$: 787.1).

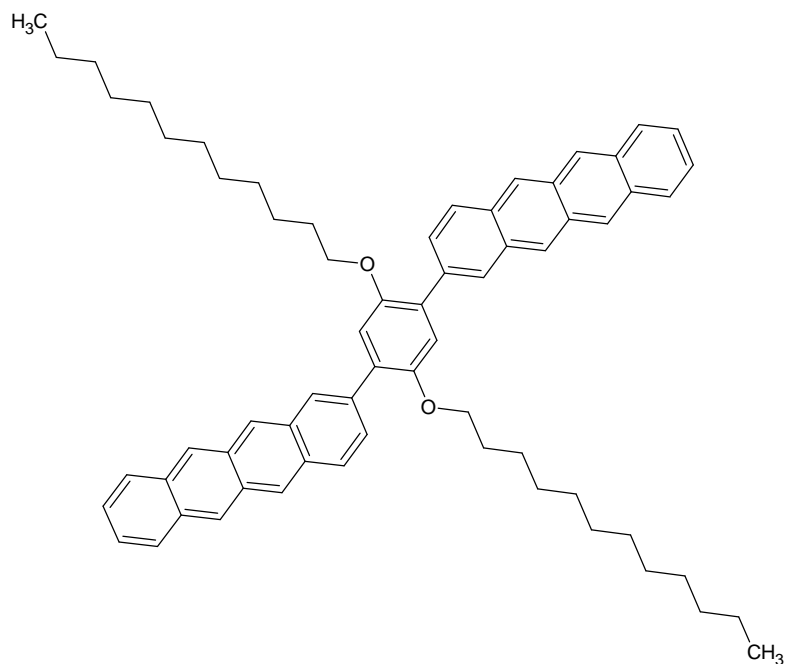
7.27. 2,5-Di(dodecyl-1-oxy)-1,4-di(5,12-dihydrotetracen-2-yl)benzol



In einem 500-mL-Rundkolben mit Magnetrührer und Rückflusskühler werden unter Schutzgas (Argon) 4.1 g [7.7 mmol] 1,4-Di(dodecyl-1-oxy)-2,5-phenyldiboronsäure, 4.8 g (15.5 mmol) **DH-BrT** und 6g [43.4 mmol] K_2CO_3 in 250 mL *abs.* Xylol und 20 mL entgastem Wasser dispergiert. Die Reaktion wird durch Zugabe von 70 mg [122 μ mol] $Pd(dba)_2$ und 75 mg [239 μ mol] $P(o-Tol)_3$ in 20 mL *abs.* Xylol gestartet und für zwei Tage unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 2.8 g (37 %) Produkt.

Massenspektrometrie (EI): $m/z = 903$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{66}H_{78}O_2$: 903.3).

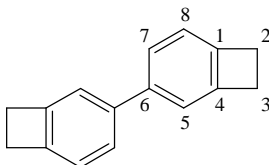
7.28. 2,5-Di(2-ethylhexyl-1-oxy)-1,4-di(tetracen-2-yl)benzol (DO-P-DT)



In einem 500-mL-Zweihalskolben, versehen mit Magnetrührer, Inertgas-Anschluss (Ar) und Rückflusskühler werden 2.9 g [3.2 mmol] 1,4-Di(2-ethylhexyl-1-oxy)-2,5-phenyldiboron-säure und 2.2 g [9.6 mmol, 3 Äq] DDQ in 250 mL *abs.* Xylol für 120 h auf 150°C erhitzt. Anschließend lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das Produkt nach Zugabe von 50 mL Ethylacetat ab und wäscht den Rückstand mit weiteren 100 mL Ethylacetat. Der rote Feststoff wird zweimal in jeweils 100 mL Ethylacetat über einen Zeitraum von einer Stunde dispergiert, abfiltriert und über Nacht getrocknet. Man erhält 2.6 g (91 %) Produkt.

Massenspektrometrie (EI): $m/z = 898$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{66}H_{74}O_2$: 899.3).

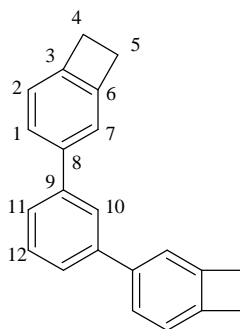
7.29. 4-(Benzocyclobuten-4-yl)benzocyclobuten (BisBCB)



In einem 1-L-Schlenkkolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Ethanol-Kältebad, werden 50 g [273 mmol] 4-Brombenzocyclobuten in 500 mL *abs.* THF sorgfältig an der Schlenk-Linie entgast. Langsam tropft man 85 mL [136 mmol, 0.5 Äq] 1.6M *n*-BuLi in *n*-Hexan bei -80°C hinzu und lässt das Reaktionsgemisch, nach beendeter Zugabe, für weitere 3 h rühren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand chromatographisch, mit Kieselgel als stationäre Phase und *n*-Hexan als mobile Phase, aufgereinigt. Man erhält 22.1 g (79 %) eines farblosen Öles, welches nach kurzer Zeit kristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.49 (d, 2H, H-7); 7.25 (s, 2H, H-5); 7.11 (d, 2H, H-8); 3.25 (m, 8H, H-2, H-3) ppm.

7.30. 1,3-Di(benzocyclobuten-4-yl)benzol (DBB-1,3)



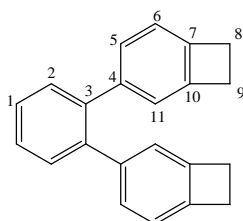
In einem 250-mL-Schlenkkolben mit Inertgas-Anschluss, Magnetrührer und Rückflusskühler, werden 1.06 g [6.4 mmol], 1,3-Benzodiboronsäure, 2.7 g [15 mmol] **BrBCB**, 200 mg Tetrakistriphenylphosphinpalladium[0] und 3.2 mL entgaste 8 M Kaliumkarbonat-Lsg. (4 Äq.) in 250 mL *abs.* THF unter Rückfluss über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i.V. entfernt, 100 mL Wasser zugegeben und dreimal mit jeweils 100 mL Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Das Rohprodukt wird chromatographisch; mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus *n*-Hexan/ Dichlormethan (1:1) als

mobile Phase, gereinigt. Man erhält 1.58 g (87 %) Produkt in Form eines farblosen Öls, welches nach kurzer Zeit kristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.84 (d, 1H, H-12); 7.60 (m, 5H, H-1, H-10, H-11); 7.44 (s, 2H, H-7); 7.23 (d, 2H, H-2); 3.33 (d, 8-H, H-4, H-5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 146.52 (C-3); 145.33 (C-6); 143.01 (C-9); 140.05 (C-8); 128.97 (C-12); 126.69 (C-1); 126.43 (C-10); 125.92 (C-11); 122.94 (C-7) 121.94 (C-2); 29.95 (C-4, C-5) ppm.

7.31. 1,2-Di(benzocyclobuten-4-yl)benzol (DBB-1,2)

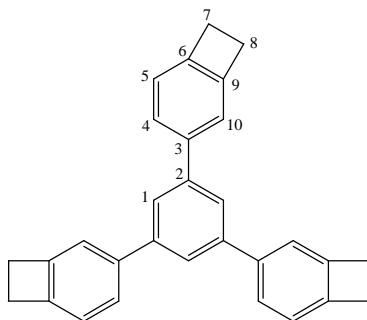


In einem 500-mL-Schlenkkolben mit Inertgas-Anschluss, Magnetrührer, Tropftrichter, Septum und Ethanol-Kältebad, werden 8.6 g [46.9 mmol] **BrBCB** in 250 mL *abs.* Tetrahydrofuran gegeben und entgast. Binnen 1 h tropft man langsam 29.3 mL [46.9 mmol, 1.6M] *n*-BuLi in *n*-Hexan bei -80°C hinzu und rührt für weitere 3 h. In einem zweiten 500-mL-Schlenkkolben mit Magnetrührer und Septum, werden 50 g [366 mmol, 6.7M] Zinkchlorid unter Vakuum geschmolzen. Anschließend löst man die erkaltete Schmelze in 250 mL *abs.* THF und kanüliert die lithiierte Spezies hinzu. In einem dritten Zweihalskolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler und Septum, werden 3.54 g [15 mmol] 1,2-Dibrombenzol entgast, und das entstandene Zink-Organyl aus Kolben 2 hinzukanüliert. Im Argon-Gegenstrom gibt man 200 mg [0.17 mmol] Tetrakis-triphenylphosphin-palladium[0] hinzu und lässt das Gemisch bei $T = 45^\circ\text{C}$, für 24 h rühren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Man extrahiert dreimal mit je 100 mL Wasser, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat, filtriert und entfernt das Lösungsmittel i.V. Das Produkt wird chromatographisch mit Kieselgel als stationäre und *n*-Hexan als mobile Phase aufgereinigt. Die Ausbeute beträgt 2.3 g (55 %) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.46 (s, 4H, H-1, H-2); 7.04 (d, 2H, H-5); 6.93 (d, 2H, H-6); 6.92 (s, 2H, H-11); 3.17 (m, 8H, H-8, H-9) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 145.61$ (C-10); 144.36 (C-7); 141.83 (C-4); 141.02 (C-3); 130.37 (C-2); 128.98 (C-5); 127.33 (C-1); 124.18 (C-11); 122.15 (C-6); 29.77 (C-8,C-9) ppm.

7.32. 1,3,5-Tri(benzocyclobuten-4-yl)benzol (TBB-1,3,5)

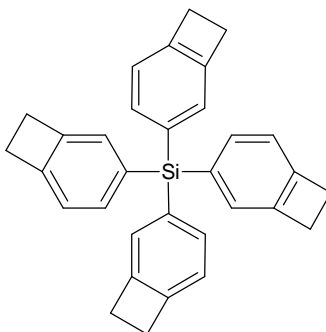


In einem 250-mL-Schlenkkolben mit Inertgas-Anschluss, Magnetrührer, Tropftrichter, Septum und Ethanol-Kältebad, werden 7.5 g [41 mmol] **BrBCB** in 150 mL *abs.* Diethylether an der Schlenk-Linie entgast. Binnen 1 h tropft man langsam 25.8 mL [41.3 mmol, 1.01Äq] 1.6M *n*-BuLi in *n*-Hexan bei -80°C hinzu, lässt das Reaktionsgemisch nach beendeter Zugabe auf RT erwärmen und für weitere 3 h rühren. In einem zweiten 500-mL-Schlenkkolben mit Magnetrührer und Septum, werden 42 g [308 mmol, 7.5 Äq] Zinkchlorid unter Vakuum geschmolzen. Anschließend löst man die erkaltete Schmelze in 200 mL *abs.* THF und kanüliert die braune Salzlösung zur lithiierten Spezies. In einem dritten 500-mL-Schlenkkolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler und Septum, werden 2.68 g [8.51 mmol] 1,3,5-Tribrombenzol entgast und die Lösung aus Kolben 2 hinzukanüliert. Im Argon-Gegenstrom gibt man 200 mg [0.17 mmol] Tetrakis-triphenylphosphin-palladium[0] hinzu und lässt das Gemisch bei $T = 60^\circ\text{C}$, für 24 h rühren. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den öligen Rückstand in 500 mL *n*-Hexan auf und extrahiert dreimal mit je 150 mL Wasser. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, das Lösungsmittel i.V. entfernt und das Produkt chromatographisch, mit Kieselgel als stationäre und einem Gemisch aus *n*-Hexan/ Dichlormethan (1:1) als mobile Phase, aufgereinigt. Man erhält 3.12 g (95 %) eines farblosen Öls, welches nach kurzer Zeit kristallisiert.

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.74$ (s, 3H,H-1); 7.58 (d, 3H, H-4); 7.46 (s, 3H,H-10); 7.20 (d, 3H,H-5) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 146.72$ (C-6); 145.32 (C-9); 143.46 (C-2); 140.75 (C-3); 126.24 (C-1); 125.18 (C-4); 123.03 (C-10); 121.97 (C-5); 29.41 (C-7,C-8) ppm.

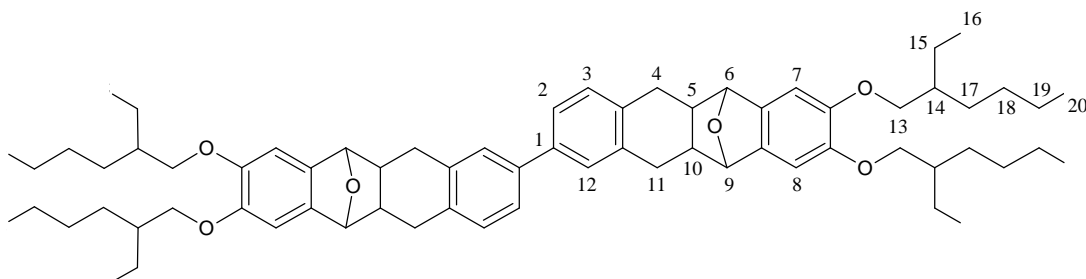
7.33. Tetra(benzocycluten-4-yl)silan (TBSi)



In einem 500-mL-Schlenkkolben mit Magnetrührer, Tropftrichter, Septum und Ethanol-Kältebad, werden 5 g [27.3 mmol] 4-Brombenzocyclobuten in 200 mL *abs.* THF an der Schlenk-Linie entgast. Langsam tropft man 85 mL [27.3 mmol, 1Äq] 1.6M *n*-BuLi in *n*-Hexan bei -80°C hinzu und lässt das Reaktionsgemisch, nach beendeter Zugabe, für weitere 3 h rühren. Im Anschluss werden durch das Septum, 773 mg [4.6 mmol, 1/6Äq] Tetrachlorsilan hinzugetropft und für eine weitere Stunde gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand chromatographisch, mit Kieselgel als stationäre Phase und einem Gemisch aus *n*-Hexan/ Dichlormethan (1:1) als mobile Phase aufgereinigt. Man erhält 770 mg (38 %) einer viskosen Flüssigkeit.

Massenspektrometrie (EI): $m/z = 440$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{32}H_{28}Si$: 440.7).

7.34. 2-(6,11-Epoxy-8,9-di(2-ethylhexyl-1-oxy)-5,6',6,11,11',12-hexahydrotetracen-2-yl)-6,12-epoxy-8,9-di(2-ethylhexyl-1-oxy)-5,6',6,11,11',12-hexahydro-tetracen (Epoxy-EHO₄-DT)

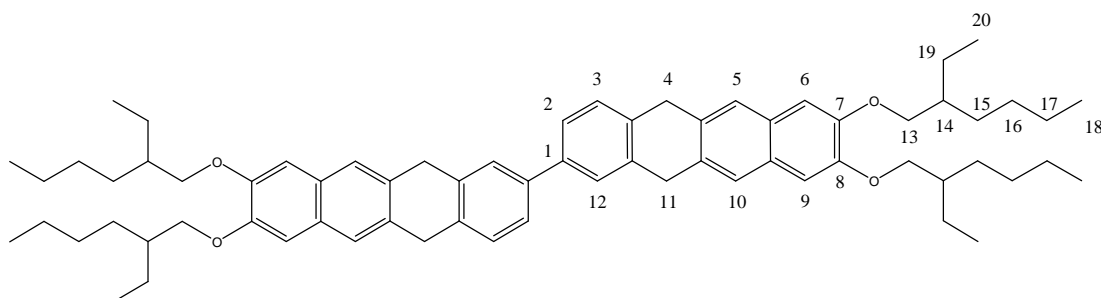


In einem 250-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Inertgas-Anschluss, Magnetrührer und Rückflusskühler, werden 1 g [4.9 mmol] **BisBCB**, 3.9 g [9.8 mmol] **EHO₂-EN** und 0.2 g Kaliumcarbonat in 100 mL Dodecan entgast und bei 220 °C, für 12 h gerührt. Der Reaktionsansatz wird chromatographisch mit Kieselgel als stationäre Phase und *n*-Hexan als mobile Phase aufgereinigt. Mit einem Gemisch aus *n*-Hexan/Dichlormethan (1:1) wird das Produkt eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 3 g (61 %) einer braunen, viskosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 7.49 (s, 2H, H-12); 7.48 (d, 2H, H-2); 7.21 (d, 2H, H-3); 6.92 (s, 4H, H-7, H-8); 5.17 (d, 4H, H-6, H-9); 3.88 (m, 8H, H-13); 3.05 (m, 4H, H-4, H-11); 2.74 (m, 4H, H-4', H-11'); 2.01 (m, 4H, H-5, H-10); 1.75 (m, 4H, H-14); 1.35-1.65 (m, 32H, H-15, H-17, H-18, H-19); 0.98 (m, 24H, H-16, H-20) ppm.

7.35. 2-(5,12-dihydro-8,9-di(2-ethylhexyl-1-oxy)tetracen-2-yl)-5,12-dihydro-8,9-di(2-ethylhexyl-2-oxy)tetracen (DH-EHO₄-DT)

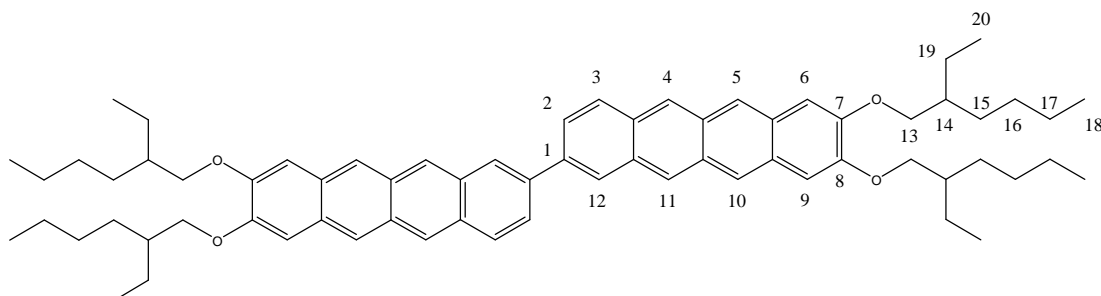


In einem 250-mL-Einhalsskolben mit Heizbad, Inertgas-Anschluss, Magnetrührer und Rückflusskühler, werden 3 g [3 mmol] **Epoxy-EHO₄-DT** in 150 mL Essigsäureanhydrid dispergiert, anschließend langsam, durch den Rückflusskühler, 15 mL konz. HCl zugegeben und für weitere 12 h, bei RT gerührt. Der Reaktionsansatz wird so lange eingengt, bis ein dunkles, viskoses Öl verbleibt. Dieses wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und chromatographisch, mit Kieselgel als stationäre Phase und Dichlormethan als mobile Phase, aufgereinigt. Man erhält 2.6 g (90 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 7.63 (s, 6H, H-5, H-10, H-12); 7.49 (d, 2H, H-2); 7.41 (d, 2H, H-3); 7.15 (s, 4H, H-6, H-9); 4.12 (d, 8H, H-4, H-11); 4.04 (d, 8H, H-13); 1.85 (m, 4H, H-14); 1.32-1.69 (m, 32H, H-15, H-16, H-17, H-19); 0.98 (m, 24H, H-18, H-20) ppm.

7.36. 2-(8,9-Di(2-ethylhexyl-1-oxy)tetracen-2-yl)-8,9-di(2-ethylhexyl-1-oxy)tetracen (EHO₄-DT)



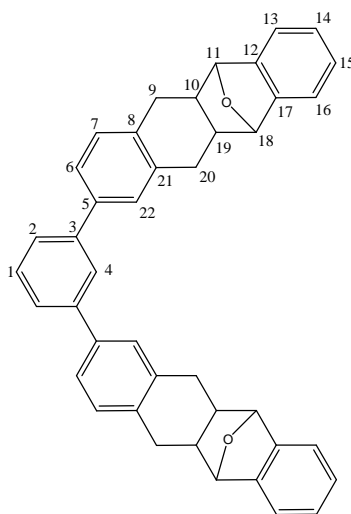
In einem 250-mL-Schlenkkolben mit Heizbad, Inertgas-Anschluss, Magnetrührer und Rückflusskühler, werden 2.6 g [2.6 mmol] **DH-EHO₄-DT** in 200 mL *abs.* Xylol gelöst und entgast. Im Argon-Gegenstrom gibt man 1.8 g [7.9 mmol, 3Äq] Dichlorodicyanobenzochinon hinzu und erhitzt das Gemisch für 24 h auf eine Temperatur von 150°C. Das

Reaktionsgemisch wird auf eine präparative Kieselgel-Säule gegeben und zunächst Xylol, mit *n*-Hexan als Eulen, entfernt. Das Rohprodukt erhält man durch Eluieren mit einem Laufmittelgemisch aus Toluol/*n*-Hexan (1:1). Das Produkt fällt aus einem Gemisch aus *n*-Hexan/ Dichlormethan (1:1), durch Abrotieren des Dichlormethan-Anteils, aus. Man erhält 200 mg (8 %) eines roten Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.68 (s, 2H,H-4); 8.61 (s, 2H,H-11); 8.47 (s, 2H,H-12); 8.44 (s, 4H,H-5,H-10); 8.16 (d, 2H,H-2); 7.92 (d, 2H,H-3); 7.19 (s, 4H,H-6,H-9); 4.08 (d, 8H,H-13); 1.88 (m, 4H,H-14); 1.38-1.67 (m, 32H,H-15,H-16,H-17,H-19); 0.99 (m, 24H,H-18,H-20) ppm.

Massenspektrometrie (EI): m/z = 967 (100%, M^+ ; berechnet für $\text{C}_{68}\text{H}_{86}\text{O}_4$: 967.4).

7.37. 1,3-Di(6,11-epoxy-5,6',6,11,11',12-hexahydrotetracen-2-yl)benzol (Epoxy-DTB-1,3)



In einem 250-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Inertgas-Anschluss, Magnetrührer und Rückflusskühler, werden 1.6 g [5.6 mmol] 1,3-Di(benzocyclobuten-4-yl)benzol, 3 g [20.8 mmol, 3.7 Äq] 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin und 1 g Natriumkarbonat in 150 mL Dodecan entgast und bei 220 °C, über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird das in der Kälte gefallene Produkt abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen. Anschließend wird der Feststoff in 200 mL Dichlormethan aufgenommen und dreimal, mit je 100 mL Wasser, extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Nach dem Trocknen erhält man 2.3 g (72 %) eines farblosen Feststoffs.

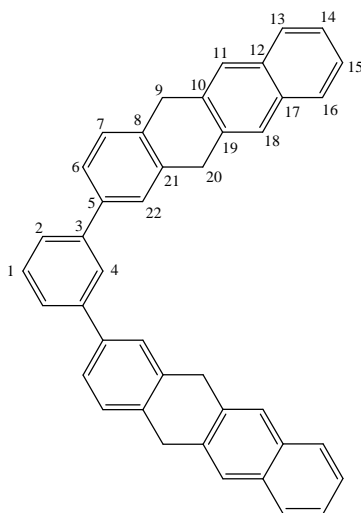
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 7.79 (d, 1H,H-1); 7.53 (d, 2H,H-6); 7.51 (d, 2H,H-2); 7.47 (s, 1H,H-4); 7.44 (s, 2H,H-22); 7.26 (d, 4H,H-13,H-16); 7.25 (d, 2H, H-7); 7.14 (d, 4H,H-14,H-15); 5.13 (d, 4H,H-11,H-18); 3.09 (m, 4H,H-9,H-20); 2.78 (m, 4H,H-9',H-20'); 2.03 (m, 4H-H-10,H-19) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 146.26, 146.17 (C-8,C-21); 142.11 (C-3); 140.27 (C-5); 139.45 (C-12,C-17); 126.82 (C-13,C-16); 129.67 (C-1); 127.1.18 (C-4); 126.93 (C-6); 126.16 (C-2); 125.22 (C-22) 124.94 (C-7); 119.30 (C-14,C-15); 85.03 (C-11,C-18); 43.19 (C-10,C-19); 33.64 (C-9); 33.21 (C-20) ppm.

7.38. 1,3-Di(5,12-dihydrotetracen-2-yl)benzol (DH-DTB-1,3)

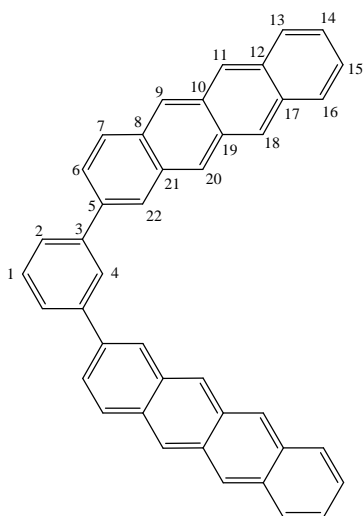


In einem 250-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Magnetrührer und Rückflusskühler, werden 2.3 g [4 mmol] **Epoxy-DTB-1,3** in 150 mL Essigsäureanhydrid dispergiert und, durch den Rückflusskühler, langsam 10 mL konz. HCl zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 160°C, für 12 h refluxiert. Das Produkt fällt in der Kälte aus, wird abfiltriert und gründlich mit n-Hexan und Methanol gewaschen. Man erhält 2 g (94 %) eines hellbraunen Produkts.

¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈):

δ = 7.88 (d, 1H,H-1); 7.78 (m, 12H,H-2,H-3,H-6, H-11, H-18,H-22); 7.46 (d, 2H,H-7); 7.35 (m, 8H,H-13,H-14, H-15,H-16); 4.15 (m, 8H,H-9,H-20) ppm.

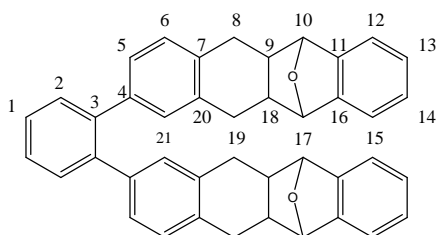
7.39. 1,3-Di(tetracen-2-yl)benzol (DTB-1,3)



In einem 250-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Inertgas-Anschluss, Magnetrührer und Rückflusskühler, werden 2 g [3.7 mmol] **DH-DTB-1,3** in 150 mL *abs.* Xylol gelöst und entgast. Im Argon-Gegenstrom gibt man 1.8 g [11 mmol, 3Äq] Dichlorodicyanobenzochinon hinzu und erhitzt das Gemisch für 24 h auf eine Temperatur von 160°C. Das Produkt fällt in der Kälte aus, wird abfiltriert und gründlich mit Methanol und Tetrahydrofuran gewaschen. Man erhält 1.8 g (88 %) eines hellroten Produkts.

Massenspektrometrie (EI): $m/z = 530$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{42}H_{26}$: 530.7).

**7.40. 1,2-Di(6,11-epoxy-5,6',6, 11,11',12-hexahydrotetracen-2-yl)benzol
(Epoxy-DTB-1,2)**

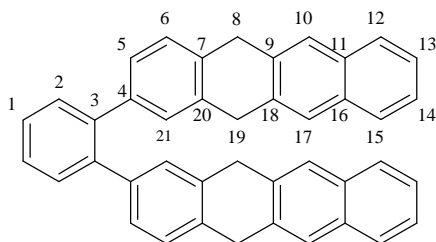


In einem 250-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Inertgas-Anschluss, Magnetrührer und Rückflusskühler, werden 1.2 g [4.2 mmol] **DTB-1,2**, 2 g [13.8 mmol, 3.3 Äq] 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin und 1 g Natriumkarbonat in 100 mL Dodecan entgast und bei 220 °C, für 12 h gerührt. Das Produkt fällt in der Kälte als gelber Niederschlag aus, wird mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen und getrocknet. Man erhält 2 g (84 %) eines gelben Feststoffs.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.48 (d, 2H,H-2); 7.34 (m, 4H,H-2,H-6); 7.31 (s, 2H,H-21); 7.05 (d, 2H,H-5); 7.03 (d, 4H,H-12,H-15); 6.91 (d, 4H,H-13,H-14); 5.11 (d, 4H,H-10,H-17); 3.00 (m, 4H,H-8,H-19); 2.73 (m, 4H,H-8',H-19'); 2.02 (m, 4H,H-9,H-18) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 146.12 (C-4); 142.29 (C-7); 140.37 (C-20); 139.31 (C-11,C-16); 138.82 (C-3); 131.35 (C-2); 128.18 (C-1); 127.27 (C-6); 127.16 (C-21); 126.89 (C-12,C-15) 126.24 (C-5); 119.13 (C-13,C-14); 88.51 (C-10,C-17); 43.43 (C-9,C-18); 33.24 (C-8,C-19) ppm.

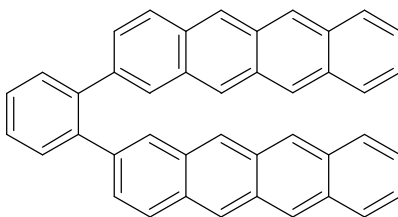
7.41. 1,2-Di(5,12-dihydrotetracen-2-yl)benzol (DH-DTB-1,2)



In einem 250-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Magnetührer und Rückflusskühler, werden 2.0 g [3.5 mmol] **Epoxy-DTB-1,3** in 150 mL Essigsäureanhydrid dispergiert und, durch den Rückflusskühler, langsam 10 mL konz. HCl zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 160°C, für 12 h refluxiert. Das Produkt fällt in der Kälte aus, wird abfiltriert und gründlich mit *n*-Hexan und Methanol gewaschen. Man erhält 1.6 g (87 %) eines hellbraunen Produkts.

¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈): δ = 7.85 (d, 2H, H-2); 7.73 (m, 12H, H-1, H-3, H-5, H-10, H-17, H-21); 7.39 (d, 2H, H-6); 7.31 (m, 8H, H-12, H-13, H-14, H-15); 4.11 (m, 8H, H-8, H-19) ppm.

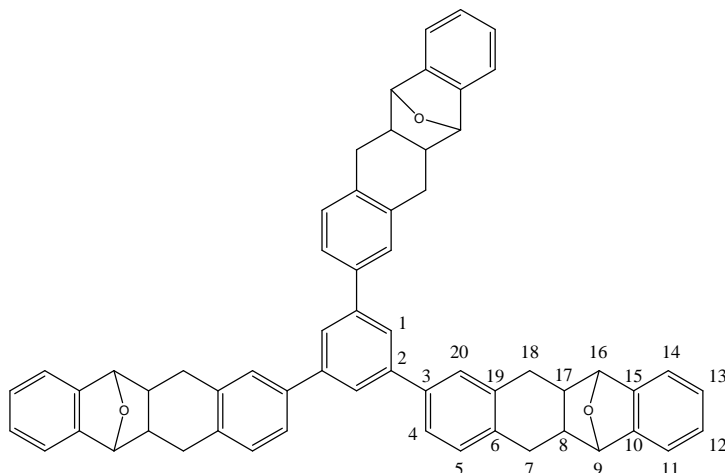
7.42. 1,2-Di(tetracen-2-yl)benzol (DTB-1,2)



In einem 250-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Inertgas-Anschluss, Magnetührer und Rückflusskühler, werden 1.6 g [3,0 mmol] **DH-DTB-1,2** in 150 mL *abs.* Xylol gelöst und entgast. Im Argon-Gegenstrom gibt man 2.7 g [12 mmol, 3Äq] Dichlorodicyanobenzochinon hinzu und erhitzt das Gemisch für 24 h, auf eine Temperatur von 160°C. Das Produkt fällt in der Kälte aus, wird abfiltriert und gründlich mit Methanol und Tetrahydrofuran gewaschen. Man erhält 700 mg (44 %) eines roten Produkts.

Massenspektrometrie (EI): m/z = 530 (100%, M⁺; berechnet für C₄₂H₂₆: 530.7).

**7.43. 1,3,5-Tri(6,11-epoxy-5,6',6,11,11',12-hexahydro-tetracen-2-yl)benzol
(Epoxy-TTB-1,3,5)**

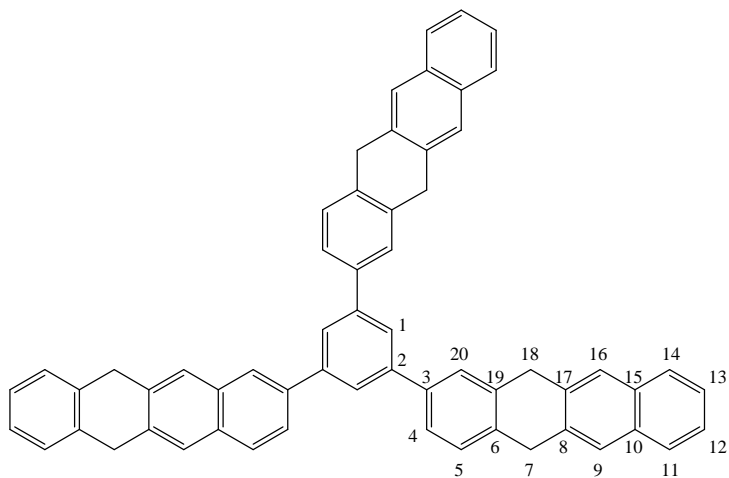


In einem 250-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Inertgas-Anschluss, Magnetrührer und Rückflusskühler, werden 1.4 g [3.7 mmol] **TBB-1,3,5**, 3.2 g [22.2 mmol, 6Äq] Epoxynaphthalen und 1 g Natriumkarbonat in 150 mL Dodecan entgast und bei 220 °C, für 12 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird das in der Kälte gefallene Produkt abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen. Anschließend wird der Feststoff in 200 mL Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit je 100 mL Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Nach dem Trocknen erhält man 2.9 g (94 %) eines hellbraunen Feststoffs.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.78 (s, 3H, H-1); 7.52 (m, 6H, H-4, H-20); 7.35 (m, 9H, H-5, H-11, H-14); 7.14 (d, 6H, H-12, H-13); 5.14 (d, 6H, H-9, H-16); 3.11 (m, 6H, H-7, H-18); 2.79 (m, 6H, H-7', H-18'); 2.35 (m, 6H, H-8, H-17) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 146.51 (C-1); 142.97 (C-6); 139.99 (C-3), 138.97 (C-19); 136.56 (C-10, C-15); 127.65 (C-1); 126.98 (C-11, C-14); 126.86 (C-4); 126.41 (C-20); 125.63 (C-5); 119.66 (C-12, C-13); 85.21 (C-9, C-16); 47.71 (C-8, C-17); 33.82, 33.64 (C-7, C-18) ppm.

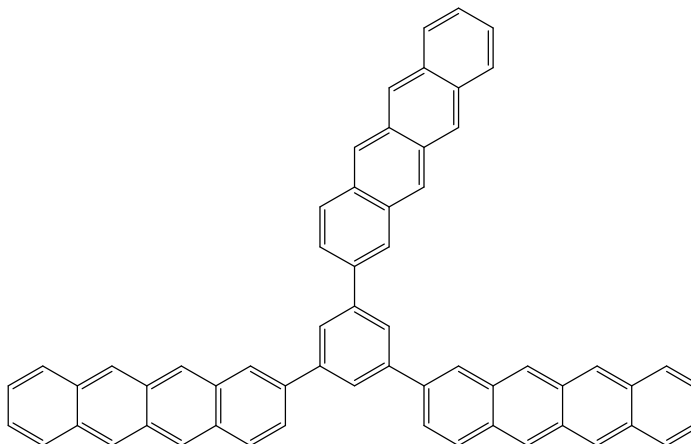
7.44. 1,3,5-Tri(5,12-dihydrotetracen-2-yl)benzol (DH-TTB-1,3,5)



In einem 250-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Magnetrührer und Rückflusskühler, werden 2.9 g [3.5 mmol] **Epoxy-TTB-1,3,5** in 150 mL Essigsäureanhydrid dispergiert und, durch den Rückflusskühler, langsam 10 mL konz. HCl zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 160°C, für 12 h gerührt. Das Produkt fällt in der Kälte aus, wird abfiltriert und gründlich mit *n*-Hexan und Methanol gewaschen. Man erhält 2.4 g (80 %) eines hellbraunen Produkts.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF- d_8): δ = 7.79 (m, 6H, H-1, H-4); 7.65 (m, 9H, H-9, H-16, H-20); 7.45 (m, 9H, H-5, H-11, H-14); 7.38 (m, 6H, H-12, H-13); 4.15 (m, 12H, H-7, H-18) ppm.

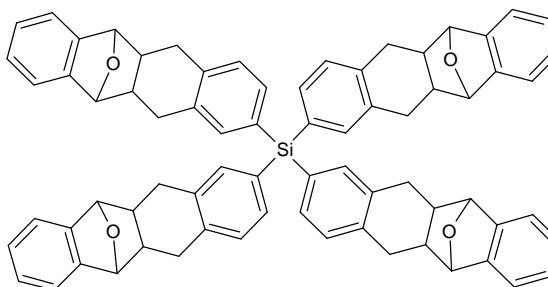
7.45. 1,3,5-Tri(tetracen-2-yl)benzol (TTB-1,3,5)



In einem 100-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Inertgas-Anschluss, Magnetrührer und Rückflusskühler, werden 2.1 g [2.8 mmol] **DH-TTB-1,3,5** in 50 mL *abs.* Xylol gelöst und entgast. Im Argon-Gegenstrom gibt man 3.0 g [13.2 mmol, 4.7Äq] Dichlorodicyanobenzochinon hinzu und erhitzt das Gemisch für 24 h auf eine Temperatur von 160°C. Das Produkt fällt in der Kälte aus, wird abfiltriert und gründlich mit Methanol gewaschen. Man erhält 487 mg (23 %) eines dunkelroten Feststoffs.

Massenspektrometrie (EI): $m/z = 756$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{60}H_{36}$: 756.9).

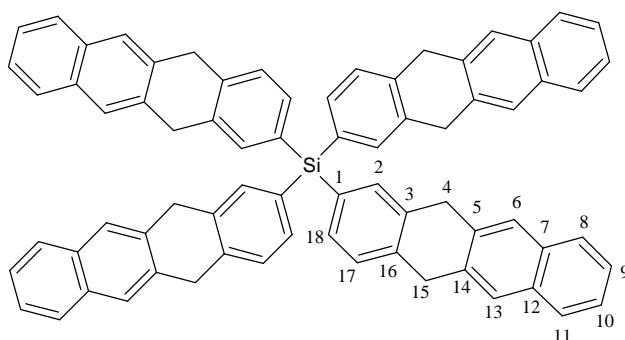
7.46. Tetra(6,11-epoxy-5,6',6,11,11',12-hexahydrotetracen-2-yl)silan (Epoxy-TTSi)



In einem 250-mL-Einhalskolben, versehen mit Inertgas-Anschluss (Ar), Magnetrührfisch und Rückflusskühler, werden 959 mg [2.2 mmol] **TBSi**, 1.9 g [13 mmol, 6 Äq] Epoxynaphthalen und 1 g Natriumkarbonat in 150 mL Dodecan, bei 220 °C, über Nacht zur Reaktion gebracht. Zur Aufarbeitung wird das in der Kälte gefallene Produkt abfiltriert und mit *n*-Hexan

gewaschen. Anschließend wird der Feststoff in 200 mL Dichlormethan aufgenommen und dreimal, mit je 100 mL Wasser, extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Nach dem Trocknen erhält man 2.1 g (95 %) eines hellbraunen Feststoffs, welcher sofort weiter zu **DH-TTSi** umgesetzt wird.

7.47. Tetra(5,12-dihydrotetracen-2-yl)silan (**DH-TTSi**)

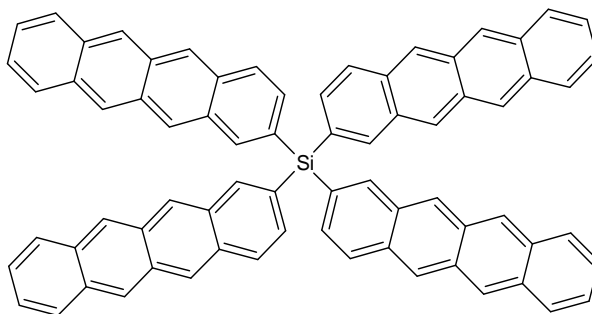


In einem 250-mL-Einhalskolben, versehen mit Magnetrührfisch und Rückflusskühler, werden 4.1 g [4.1 mmol] **Epoxy-TTSi** in 150 mL Essigsäureanhydrid dispergiert und, durch den Rückflusskühler, langsam 10 mL konz. HCl zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 160°C, für 36 h gerührt. Das Produkt wird durch Zugabe von 1 Liter Eiswasser gefällt, abfiltriert und gründlich mit n-Hexan gewaschen. Man erhält 2.3 g (59 %) eines hellbraunen Produkts.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.94 (ss, 8H, H-6, H-13); 7.92 (d, 8H, H-8-H-11); 7.78 (d, 4H, H-18); 7.55 (s, 4H, H-2); 7.51 (m, 12H, H-9, H-10, H-17); 4.15 (m, 12H, H-4, H-15) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 169.43 (C-1); 146.52 (C-3, C-16); 134.57 (C-5, C-14); 136.56 (C-8, C-11); 128.13 (C-6, C-13); 126.83 (C-7, C-12); 126.17 (C-9, C-10); 125.32 (C-18); 124.18 (C-2); 121.34 (C-17); 20.81 (C-4, C-15) ppm.

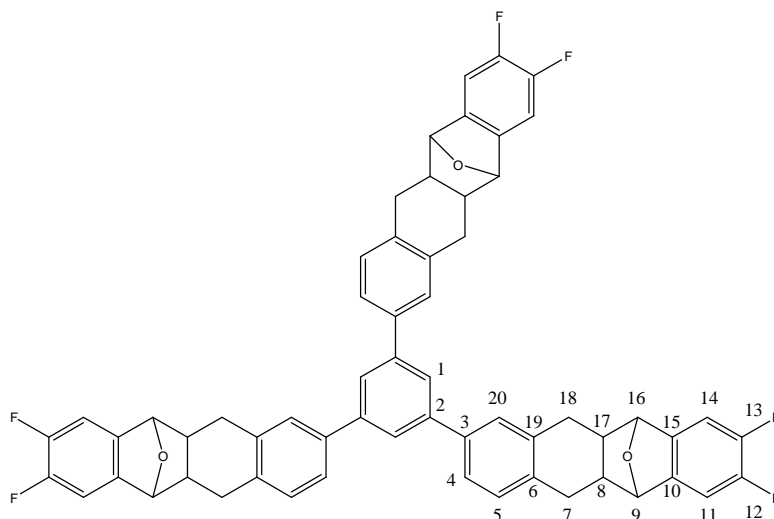
7.48. Tetra(tetracen-2-yl)silan (TTSi)



In einem 100-mL-Einhalskolben, versehen mit Magnetrührfisch und Rückflusskühler, werden 2.3 g [2.4 mmol] **DH-TTSi** in 100 mL *abs.* Xylol gelöst und entgast. Im Argon-Gegenstrom gibt man 3.3 g [14.6 mmol, 6 Äq] Dichlorodicyanobenzochinon hinzu und erhitzt das Gemisch für 48 h auf eine Temperatur von 160°C. Das Produkt fällt in der Kälte aus, wird abfiltriert, gründlich mit Methanol und im Anschluss mit einem Gemisch aus Methanol/THF (9:1) gewaschen. Man erhält 1 g (44 %) eines braunen Produkts.

Massenspektrometrie (EI): $m/z = 936$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{72}H_{44}Si$: 937.2).

7.49. 1,3,5-Tri(6,11-epoxy-8,9-difluor-5,6',6,11,11',12-hexahydrotetracen-2-yl)benzol (Epoxy-1,3,5-TTB-6-F)



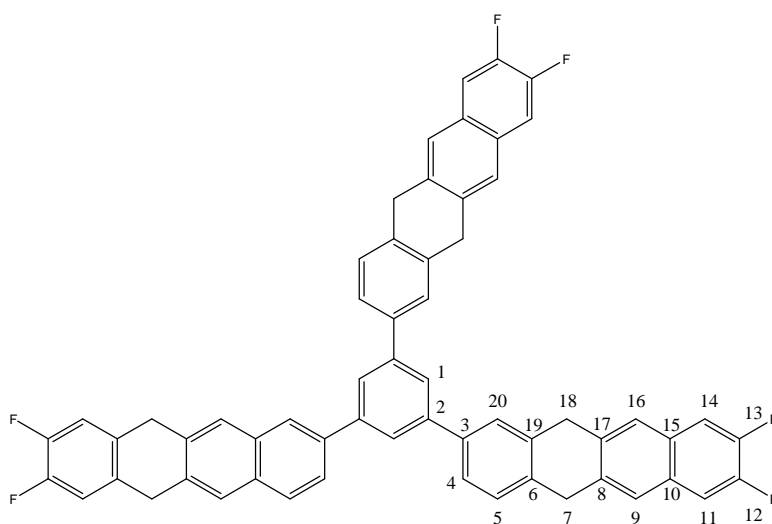
In einem 250-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Inertgas-Anschluss, Magnetrührer und Rückflusskühler, werden 1.7 g [4.4 mmol] **TBB-1,3,5**, 4.7 g [26.5 mmol, 6 Äq] Difluorepoxynaphthalen und 1 g Natriumkarbonat in 150 mL Dodecan entgast und bei 220

°C, für 12 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird das in der Kälte gefallene Produkt abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen. Anschließend wird der Feststoff in 200 mL Dichlormethan aufgenommen und dreimal, mit je 100 mL Wasser, extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Nach dem Trocknen erhält man 3.9 g (97 %) eines dunkelbraunen Feststoffs.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.52 (m, 6H,H-1,H-4); 7.36 (s, 3H,H-20); 7.25 (d, 3H,H-5); 7.15 (m, 6H,H-11,H-14); 5.12 (m, 6H,H-9,H-16); 3.05 (m, 6H,H-7, H-18); 2.73 (m, 6H,H-7',H-18'); 2.01 (m, 6H,H-8,H-17) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 151.23 (C-12,C-13); 147.52 (C-6); 142.46 (C-19); 142.11 (C-10,C-15); 139.93 (C-2); 138.49 (C-3); 128.21 (C-4); 126.73 (C-20); 124.16 (C-5); 109.84 (C-11,C-14); 85.67 (C-9,C-16); 43.21 (C-8,C17); 33.76 (C-7,C-18) ppm.

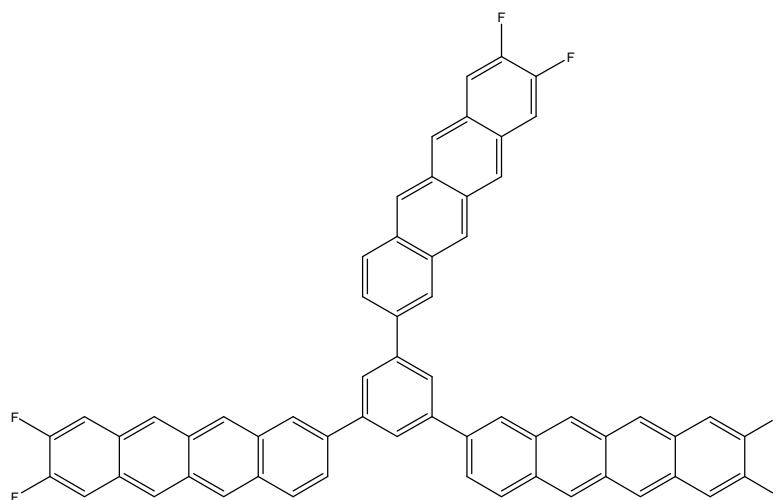
7.50. 1,3,5-Tri(8,9-difluor-5,12-dihydrotetracen-2-yl)benzol (DH-1,3,5-TTB-6F)



In einem 250-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Magnetührer und Rückflusskühler, werden 3.9 g [4.3 mmol] **Epoxy-1,3,5-TTB-6F** in 150 mL Essigsäureanhydrid dispergiert und, durch den Rückflusskühler, langsam 10 mL konz. HCl zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 160°C, für 12 h gerührt. Das Produkt wird durch Zugabe von 1 Liter Eiswasser gefällt, abfiltriert und gründlich mit *n*-Hexan und Methanol gewaschen. Man erhält 2.4 g (65 %) eines hellbraunen Produkts.

¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈): δ = 7.80 (s, 3H, H-1); 7.72 (s, 6H, H-11, H-14); 7.67 (dd, 6H, H-9, H-16); 7.58 (d, 3H, H-4); 7.44 (s, 3H, H-20); 7.38 (d, 3H, H-5); 4.16 (dd, H-7, H-18) ppm.

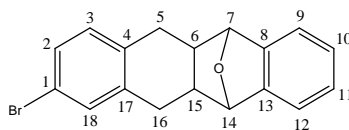
7.51. **1,3,5-Tri(8,9-difluortetracen-2-yl)benzol (1,3,5-TTB-6F)**



In einem 100-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Inertgas-Anschluss, Magnetrührer und Rückflusskühler, werden 2.4 g [2.8 mmol] **DH-1,3,5-TTB-6F** in 50 mL *abs.* Xylol gelöst und entgast. Im Argon-Gegenstrom gibt man 3.0 g [13.2 mmol, 4.7Äq] Dichlorodicyanobenzochinon hinzu und erhitzt das Gemisch für 24 h auf eine Temperatur von 160°C. Das Produkt fällt in der Kälte aus, wird abfiltriert und gründlich mit Methanol gewaschen. Man erhält 1,0 g (42 %) eines roten Feststoffs.

Massenspektrometrie (EI): m/z = 864 (100%, M^+ ; berechnet für C₆₀H₃₀F₆: 864.9).

7.52. 2-Brom-6,11-epoxy-5,6',6,11,11',12-hexahydro-tetracen (Epoxy-BrT)

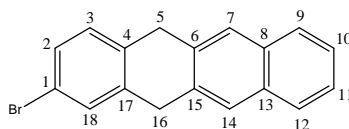


In einem 250-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Inertgas-Anschluss, Magnetprüher und Rückflusskühler, werden 5,0 g [27.3 mmol, 1Äq.] Brombenzocyclobuten, 4,1 g [28.7 mmol, 1.1 Äq.] EN und 500 mg Natriumkarbonat in 60 mL Dodecan gelöst und für 12 h, bei 220°C gerührt. Anschließend wird der in der Kälte gefallene Feststoff abfiltriert, in Dichlormethan aufgenommen und erneut filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt aus Toluol umkristallisiert und mit Methanol gewaschen. Man erhält 8.2 g (92 %) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.29 (m, 4H, H-2, H-4, H-8); 7.16 (m, 3H, H-10, H-11, H-18); 7.02 (d, 1H, H-3); 5.11 (m, 2H, H-7, H-14); 3.05 (m, 2H, H-5, H-16); 2.73 (m, 2H, H-5', H-16'); 2.01 (m, 2H, H-6, H-15) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 145.53 (C-17); 141.65 (C-4); 137.97 (C-8, C-13); 129.91 (C-2); 129.17 (C-18); 128.58 (C-3); 126.80, 126.05 (C-9, C-12); 119.61 (C-1); 119.09 (C-10, C-11); 84.57, 84.61 (C-7, C-14); 42.80, 42.68 (C-6, C-15); 32.69, 33.01 (C-5, C-16) ppm.

7.53. 2-Brom-5,12-dihydrotetracen (DH-BrT)



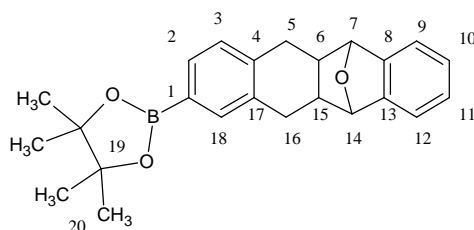
In einem 250-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Magnetprüher und Rückflusskühler, werden 10 g [30.7 mmol] **Epoxy-BrT** in 200 mL Essigsäureanhydrid dispergiert und, durch den Rückflusskühler, langsam 15 mL konz. HCl zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 160°C, für 12 h gerührt. Das Produkt wird durch Zugabe von 1 Liter Eiswasser gefällt, abfiltriert, aus

Toluol umkristallisiert und mit Methanol gewaschen. Man erhält 8.1 g (86 %) eines gelben Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.80 (d, 2H, H-9, H-12); 7.75 (s, 2H, H-7, H-14); 7.50 (s, 1H, H-18); 7.44 (m, 2H, H-10, H-11); 7.35 (d, 1H, H-2); 7.22 (d, 1H, H-3); 4.04, 4.01 (s, 4H, H-5, H-16) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 139.97 (C-4); 136.72 (C-17); 135.51, 135.29 (C-6, C-15); 132.77, 130.35 (C-8, C-13); 129.41, 129.15 (C-7, C-14); 127.58 (C-18); 125.78 (C-10, C-11); 125.53, 125.49 (C-2, C-3); 119.94 (C-1) ppm.

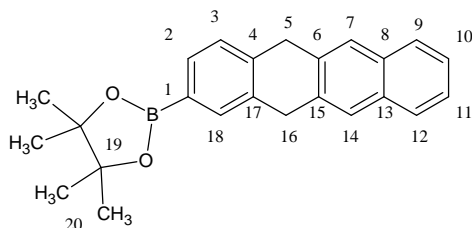
7.54. 5,12-Epoxy-5,6',6,11,11',12-(hexahydrotetracen-2-yl)pinakolboran (Epoxy-Pin-T)



In einem 250-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Inertgas-Anschluss, Magnetprüher und Rückflusskühler, werden 5.0 g [21.7 mmol, 1Äq.] **PinBCB**, 3.4 g [23.9 mmol, 1.1 Äq.] **EN** und 500 mg Natriumkarbonat in 60 mL Dodecan gelöst und für 12 h, bei 220°C gerührt. Anschließend wird der in der Kälte gefallene Feststoff abfiltriert, in Dichlormethan aufgenommen und erneut filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt aus Toluol umkristallisiert und mit Methanol gewaschen. Man erhält 6.6 g (81 %) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.38 (d, 2H, H-9, H-12); 7.09-7.18 (m, 5H, H-2, H-3; H-10, H-11, H-18); 5.09 (d, 2H, H-7, H-14); 3.02 (m, 2H, H-5, H-16); 2.71 (m, 2H, H-5', H-16'); 1.98 (m, 2H, H-6, H-15); 1.45 (s, 12H, H-20) ppm.

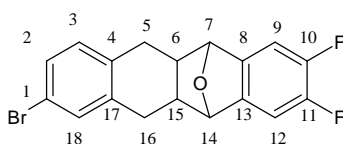
7.55. 5,12-Dihydrotetracen-2-ylpinakolboran (Y1)



In einem 250-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Magnetrührer und Rückflusskühler, werden 10 g [26 mmol] **Epoxy-PinT** in 200 mL Essigsäureanhydrid dispergiert und, durch den Rückflusskühler, langsam 15 mL konz. HCl zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 160°C, für 12 h gerührt. Das Produkt wird durch Zugabe von 1 Liter Eiswasser gefällt, abfiltriert und aus *n*-Hexan/ Methylenchlorid (1:1) umkristallisiert. Man erhält 7.0 g (76 %) eines gelben Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.86-7.74 (m, 5H,H-7,H-9,H-12,H-14,H-18); 7.61 (d, 1H,H-2); 7.43 (m, 2H,H-10,H-11); 7.36 (d, 1H,H-3); 4.10 (s, 4H,H-5,H-16); 1.32 (s, 12H,H-20) ppm.

7.56. 2-Brom-8,9-difluor-6,11-epoxy-5,6',6,11,11',12-hexahydrotetracen (Epoxy-BrT-2F)

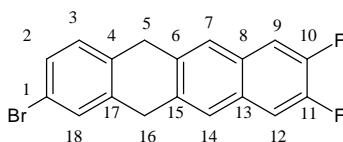


In einem 250-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Inertgas-Anschluss, Magnetrührer und Rückflusskühler, werden 8.4 g [46 mmol, 1Äq.] **BrBCB**, 9.0 g [50 mmol, 1.1 Äq.] **DF-EN** und 500 mg Natriumkarbonat in 60 mL Dodecan gelöst und für 12 h, bei 220°C gerührt. Anschließend wird der in der Kälte gefallene Feststoff abfiltriert, in Dichlormethan aufgenommen und erneut filtriert. Man fällt das Produkt durch Zugabe von *n*-Hexan aus und isoliert 13.3 g (89 %) eines hellgelben Feststoffs nach Filtration und Trocknung.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.29 (s, 1H, H-18); 7.28 (d, 1H,H-2); 7.11 (t, 2H,H-9,H-12); 7.03 (d, 1H,H-3); 5.08 (s, 2H,H-7,H-14); 2.98

(m, 2H,H-5,H-16); 2.63 (m, 2H,H-5',H-16'); 1.97 (m, 2H,H-6,H-15) ppm.

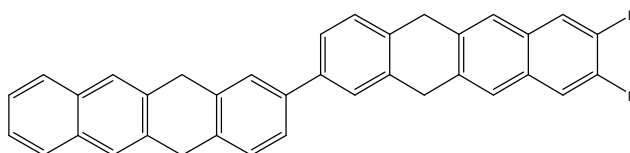
7.57. 2-Brom-8,9-difluor-5,12-dihydrotetracen (X1)



In einem 250-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Magnetührer und Rückflusskühler, werden 13.3 g [66.6 mmol] **Epoxy-BrT-2F** in 250 mL Essigsäureanhydrid dispergiert und, durch den Rückflusskühler, langsam 18 mL konz. HCl zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 160°C, für 12 h gerührt. Das Produkt wird durch Zugabe von 1 Liter Eiswasser gefällt, abfiltriert und mit *n*-Hexan/Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 10.5 g (83 %) **DH-BrT-2F**.

¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈): δ = 7.72 (s, 2H, H-7,H-14); 7.64 (t, 2H,H-9,H-12); 7.51 (s, 1H, H-18); 7.33 (d, 1H,H-2); 7.21 (d, 1H,H-3); 4.03 (s, 2H,H-5); 4.01 (s, 2H,H-16) ppm.

7.58. 2-(5,12-Dihydrotetracen-2-yl)- 8,9-difluor-5,12-dihydrotetracen (DH-DT-2F)

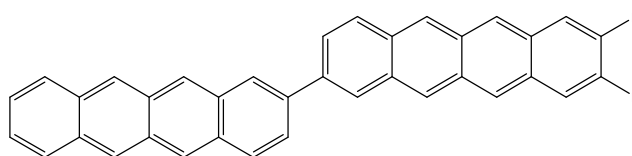


In einem 500-mL-Schlenkkolben mit Inertgas-Anschluss, Magnetührer, Rückflusskühler und Septum, werden 3.7 g [10.5 mmol] **DH-PinT**, 3.6 g [10.5 mmol] **DH-BrT-2F** und 2.2 g [15.9 mmol, 1.5 Äq] Kaliumcarbonat in 300 mL THF/Wasser (95:5) gelöst und entgast. Durch das Septum gibt man 360 mg [3 mol%] Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0) in 10 mL THF hinzu und refluxiert das Gemisch für 48 h. Das Produkt wird abfiltriert und mit Dioxan

gewaschen. Anschließend redispersiert man den Rückstand in einem Gemisch aus Methanol/Methylenchlorid (1:3), redispersiert und filtriert erneut. Das Produkt kann durch Filtration isoliert werden. Nach dem Trocknen erhält man 3.0 g (58 %) **DH-DT-2F**.

EI- Massenspektrometrie (EI): $m/z = 494$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{36}H_{24}F_2$: 494.6).

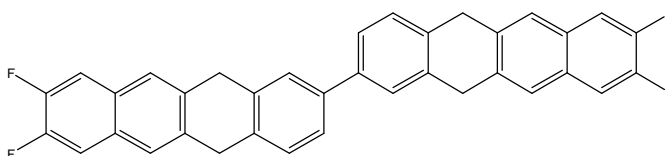
7.59. 2-(Tetracen-2-yl)-8,9-difluortetracen (DT-2F)



In einem 100-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Inertgas-Anschluss, Magnetprüher und Rückflusskühler, werden 3 g [6.1 mmol] **DH-DT-2F** in 100 mL *abs.* Xylol gelöst und entgast. Im Argon-Gegenstrom gibt man 4.2 g [18.3 mmol, 3 Äq] Dichlorodicyanobenzochinon hinzu und erhitzt das Gemisch für 96 h auf eine Temperatur von 160°C. Das Produkt fällt in der Kälte aus, wird abfiltriert, gründlich mit Methanol und anschließend mit THF gewaschen. Man erhält 1,3 g (42 %) eines roten Feststoffs.

Massenspektrometrie (EI): $m/z = 490$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{36}H_{20}F_2$: 490.5).

7.60. 2-(8,9-Difluor-5,12-dihydrotetracen-2-yl)-8,9-difluor-5,12-dihydrotetracen (DH-DT-4F)

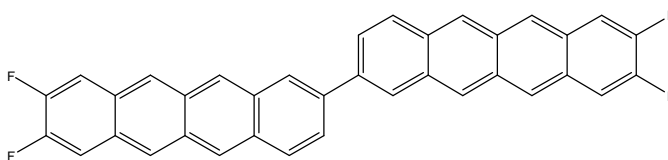


In einem 250-mL-Zweihalskolben, versehen mit Magnetprüher, Inertgas-Anschluss (Ar), Tropftrichter und Rückflusskühler, werden 1.4 g [5.1 mmol] $Ni(COD)_2$, 550 mg [5.1 mmol] COD, 800 mg [5.1 mmol] Bipyridin in 20 mL *abs.* DMF gelöst und, nach Zugabe von 20 mL *abs.* Toluol, für 30 Minuten auf 85 °C erhitzt. Anschließend lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen und tropft 3 g [8.7 mmol] **DH-BrT**, gelöst in 30 mL *abs.* Toluol,

hinzu. Der Ansatz wird 60 h, bei 85 °C gerührt. Der in der Kälte gefallene Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit Toluol gewaschen. Der Rückstand wird für 2 Tage in einer NaOH-EDTA-Lösung (300 mL Wasser, 9 g EDTA, 5 g NaOH) dispergiert, filtriert und erneut in 200 mL Wasser dispergiert und filtriert. Final wird das Produkt durch Filtration, aus einer Dispersion in 50 mL MeOH und 150 mL CH₂Cl₂, erhalten. Nach dem Trocken erhält man 1.8 g (78 %) eines farblosen Feststoffs.

Massenspektrometrie (EI): m/z = 530 (100%, M⁺; berechnet für C₃₆H₂₂F₄: 530.6).

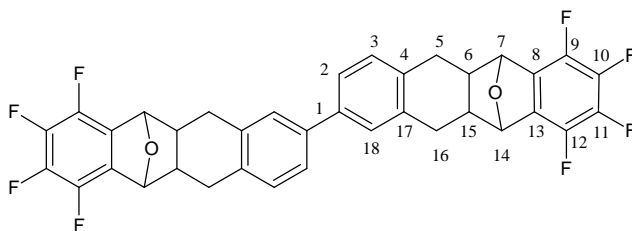
7.61. 2-(8,9-Difluortetracen-2-yl)-8,9-difluortetracen (DT-4F)



In einem 500-mL-Zweihalskolben, versehen mit Magnetrührer, Inertgas-Anschluss (Ar) und Rückflusskühler, werden 1.8 g [3.4 mmol] **DH-DT-4F** und 2.3 g [10.2 mmol, 3 Äq] DDQ in 300 mL *abs.* Xylol für 120 h, auf 150°C erhitzt. Anschließend lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das Produkt nach Zugabe von 50 mL Ethylacetat ab und wäscht den Rückstand mit weiteren 100 mL Ethylacetat. Der rote Feststoff wird zweimal, in jeweils 100 mL Ethylacetat, über einen Zeitraum von einer Stunde dispergiert, abfiltriert und über Nacht getrocknet. Man erhält 1.47 g (82 %) eines roten Feststoffes.

Massenspektrometrie (EI): m/z = 526 (100%, M⁺; berechnet für C₃₆H₁₈F₄: 526.5).

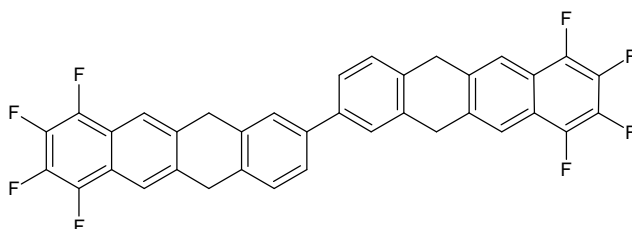
7.62. 2-(6,11-Epoxy-7,8,9,10-tetrafluor-5,6',6,11,11',12-hexahydro tetracen-2-yl)-6,11-epoxy-7,8,9,10-tetrafluor-5,6',6,11,11',12-hexahydrotetracen (Epoxy-DT-8F)



In einem 250-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Inertgas-Anschluss, Magnetrührer und Rückflusskühler, werden 3,0 g [14.5 mmol] **BisBCB**, 9.4 g [43.7 mmol, 3 Äq] Tetrafluorepoxynaphthalen und 1 g Natriumkarbonat in 150 mL Dodecan entgast und bei 220 °C, für 12 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird das in der Kälte gefallene Produkt abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen. Anschließend wird der Feststoff in 200 mL Dichlormethan aufgenommen und dreimal, mit je 100 mL Wasser, extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Nach dem Trocknen erhält man 6.8 g (73 %) eines dunkelbraunen Feststoffs .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.38 (s, 2H,H-18); 7.37 (d ,2H,H-3); 7.20 (d, 2H,H-2); 5.48 (s, 4H,H-7,H-14); 3.09 (m, 4H,H-5,H-16); 2.72 (m, 4H,H-5',H-16'); 2.11 (m, 6H,H-6,H-15) ppm.

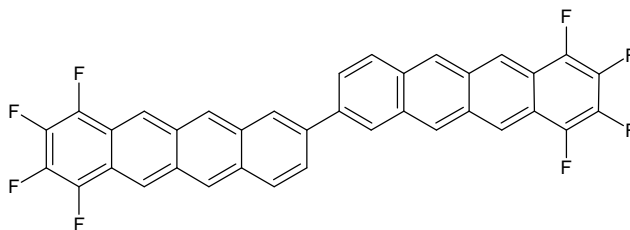
7.63. 2-(7,8,9,10-Tetrafluor-5,12-dihydrotetracen-2-yl)-7,8,9,10-tetrafluor-5,12-dihydrotetracen (DH-DT-8F)



In einem 250-mL-Einhalskolben mit Heizbad, Magnetrührer und Rückflusskühler, werden 6.8 g [10.6 mmol] **Epoxy-DT-8F** in 250 mL Essigsäureanhydrid dispergiert und, durch den Rückflusskühler, langsam 20 mL konz. HCl zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 160°C, für 24 h gerührt. Das Produkt wird durch Zugabe von 2 L Eiswasser gefällt, abfiltriert und gründlich mit *n*-Hexan und Methanol gewaschen. Man erhält 4.5 g (71 %) eines braunen Produkts.

Massenspektrometrie (EI): $m/z = 602$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{36}H_{18}F_8$: 602.5).

7.64. 2-(7,8,9,10-Tetrafluortetracen-2-yl)-7,8,9,10-tetrafluortetracen (DT-8F)



In einem 500-mL-Zweihalskolben, versehen mit Magnetrührer, Inertgas-Anschluss (Ar) und Rückflusskühler, werden 4.5 g [7.5 mmol] **DH-DT-8F** und 5.2 g DDQ [22.5 mmol] in 300 mL *abs.* Xylol für 120 h, auf 150 °C erhitzt. Anschließend lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das Produkt nach Zugabe von 80 mL Ethylacetat ab und wäscht den Rückstand mit weiteren 150 mL Ethylacetat. Der dunkelrote Feststoff wird zweimal, in jeweils 150 mL Ethylacetat, über einen Zeitraum von einer Stunde dispergiert, abfiltriert und über Nacht getrocknet. Man erhält 1.47 g (82 %) Produkt.

Massenspektrometrie (EI): $m/z = 598$ (100%, M^+ ; berechnet für $C_{36}H_{14}F_8$: 598.5).

Abkürzungsverzeichnis

Φ	:	Austrittsarbeit
μ	:	Ladungsträgermobilität
μ_e	:	Elektronenbeweglichkeit
μ_h	:	Lochbeweglichkeit
Θ	:	Einfallswinkel
<i>abs.</i>	:	Absolutiert
Ac ₂ O	:	Essigsäureanhydrid
AFM	:	<u>A</u> tomic- <u>F</u> orce- <u>M</u> icroscopy
Äq	:	Äquivalent
bpy	:	Bipyridin
Br ₂	:	Brom
Br-R	:	Alkylbromid
CH ₂ Cl ₂	:	Dichlormethan
CD ₂ Cl ₂	:	Deuteriertes Dichlormethan
CHCl ₃	:	Chloroform
CDCl ₃	:	Deuteriertes Chloroform
COD	:	Cyclooctadien
DDQ	:	2,3-Dichloro-5,6-dicyanobenzochinon
DMF	:	Dimethylformamid
DMSO	:	Dimethylsulfoxid
DT	:	Ditetracen
E	:	Energie
EA _v	:	Elektronenaffinität
EI	:	<u>E</u> lektronenstoß <u>I</u> onisation
et al.	:	Und andere
eV	:	Elektronenvolt
EDTA	:	Ethylendiamintetraessigsäure

F8T2	:	Dioctylfluorenedithiophene
FET	:	<u>F</u> ield <u>E</u> ffect <u>T</u> ransistor
FVP	:	Bilz-Vakuum-Pyrolyse (<u>F</u> lash- <u>V</u> akuum- <u>P</u> yrolysis)
h	:	Stunde
HMDS	:	Hexamethyldisiloxan
HOMO	:	<u>H</u> ighest <u>O</u> ccupied <u>M</u> olecular <u>O</u> rbital
I _D	:	Strom
I ₂	:	Iod
IP _v	:	Ionisierungspotential
i. V.	:	Im Vakuum
ITO	:	Indiumzinnoxid
Kat.	:	Katalysator
KOH	:	Kaliumhydroxid
konz.	:	Konzentriert
K ₂ CO ₃	:	Kaliumkarbonat
L	:	Kanallänge
LB	:	Leitungsband
LUMO	:	<u>L</u> owest <u>U</u> noccupied <u>M</u> olecular <u>O</u> rbital
M	:	Molar
MeOH	:	Methanol
min	:	Minute
m/z	:	Masse zu Ladungs-Verhältnis
NaHCO ₃	:	Natriumhydrogenkarbonat
n-Leitung	:	Elektronenleitung
<i>n</i> -BuLi	:	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	:	Kernresonanzspektroskopie (<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance)
n-Si	:	Elektronendotiertes Silizium
OC1C10-PPV	:	Oxydodecyl-oxymethyl-polyparaphenylenvinylen
OFET	:	<u>O</u> rganic <u>F</u> ield <u>E</u> ffect <u>T</u> ransistor

OMS	:	Octadecyldimethylchlorsilan
OTS	:	Octadecyltrichlorsilan
OTS-8	:	Octyltrichlorsilan
P3HT	:	Poly(3-hexylthiophene)
p-Leitung	:	Lochleitung
p-Si	:	Lochdotiertes Silizium
Pd/C	:	Palladium/Kohlenstoff
PMMA	:	Polymethylmethacrylat
PMS	:	Phenyldimethylchlorsilan
PPMS	:	Phenylpropyldimethylsilan
PP	:	Polypropylen
PET	:	Polyethylenterephthalat
ppm	:	<u>P</u> arts <u>P</u> er <u>M</u> illion
PVCH	:	Polyvinylcyclohexan
PVD	:	<u>P</u> hysical- <u>V</u> apour- <u>D</u> eposition
RFID	:	<u>R</u> adio- <u>F</u> requency- <u>I</u> dentification
RMS	:	Rauheit (<u>R</u> oot- <u>M</u> ean- <u>S</u> quared Roughness)
RT	:	Raumtemperatur
S _e Ar	:	Elektrophile Substitution am Aromaten
T	:	Temperatur
tert.	:	tertiär
TFT	:	<u>T</u> hin- <u>F</u> ilm- <u>T</u> ransistor
THF	:	Tetrahydrofuran
THF-d8	:	Deuteriertes Tetrahydrofuran
TiOPc	:	Titanylphthalocyanin
U _G	:	Gate-Spannung
U _D	:	Drain-Spannung
U _{th}	:	Schwellspannung
VB	:	Valenzband

W	Kanalbreite
wt%	Gewichtsprozent
ZnCl ₂	Zinkchlorid

Literaturverzeichnis

- [1] G. K. Teal, J. B. Little, *Phys. Rev.*, **1950**, 78, 647.
- [2] Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang, Alan J. Heeger, *J. Chem. Soc.*, **1977**, 16, 578-580.
- [3] A. Tsumura, A. Koezuka, T. Ando, *Applied Physical Letters*, **1987**, 51, 913.
- [4] IDTechEx, Organic & Printed Electronic Forecasts, Player & Opportunities 2007-2027, **2007**.
- [5] Y. Sun and J.A. Rogers, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 1897.
- [6] C. Koch, „Niedertemperaturabscheidung von Dünnschicht-Silicium für Solarzellen auf Kunststofffolien“, Dissertation, **2002**.
- [7] K. Ludwig, H. Rost, *Kunststoffe*, **2011**, 6, 72.
- [8] O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 3061.
- [9] K. Takimiya, Y. Kunugi, Y. Kouda, H. Ebata, Y. Toyoshimo, T. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3044.
- [10] M Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, München (**2004**). 109-115.
- [11] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin (**2007**), 1423-1425.
- [12] C. E. Mortimer, U. Müller, *Basiswissen der Chemie*, 7. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (**2001**).
- [13] C. R. M. Grovenor, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1985**, 18, 4079.
- [14] Laschat, S. *Chemie in unserer Zeit*, **1997**, 2, 87.
- [15] M. Schwoerer, H.C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper*, Wiley-VCH, Weinheim (**2005**).
- [16] J. Cornil, J. P. Calbert, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1250.
- [17] A. Miller, E. Abrahams. *Phys. Rev.*, **1960**, 120, 745.
- [18] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, New York, **1970**.
- [19] H. Dong, C. Wang, W. Hu, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 5211.
- [20] C. R. M. Grovenor, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1985**, 18 4079.
- [21] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu und D. Zhu, *Chem. Rev.*, **2012**, 112. 10.

-
- [22] Y. Sun, X. Lu, S. Lin, J. Kettle, S. G. Yeates, A. Song, *Organic Electronics*, **2010**, 11, 351.
- [23] L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Nature*, **2005**, 434, 194.
- [24] G. Horowitz, R. Hajlaoui, P. Delannoy, *J. Phys.*, **1995**, 5, 355.
- [25] G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 365.
- [26] C. Wöll, *Physical and Chemical aspects of Organic Electronics*, Wiley-VCH, Weinheim (2009).
- [27] “DuPont Semiconductor Packaging & Circuit Materials”, Product Information Kapton.
- [28] IDTechEx, Printed electronics vs. Silicon, *Elektronicsweekly.com*, 21 März 2007.
- [29] Q. Rafhay, “*Modelling of nano nMOSFETs with alternative channel materials in the fully and quasi ballistic regimes*”, Dissertation, **2008**.
- [30] T. Shimoda, Y. Matsuki, M. Furusawa, T. Aoki, I. Yudasaka, H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, M. Miyasaka, Y. Takeuchi, *Nature*, **2006**, 440, 783.
- [31] B.S. Ong, C. Li, Y. Li, Y. Wu, und R. Loutfy, *J. Am. Soc.*, **2007**, 129, 2750.
- [32] F. Wang, J. Luo, K. Yang, J. Chen, F. Huang und Y. Cao, *Macromolecules*, **2005**, 38, 2253.
- [33] D. Izuhara, M.T. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 17724.
- [34] T.W. Kelly, D.V. Muires, P.F. Baude, T.P. Smith, T.D. Jones, *Mater. Res. Symp. Proc.*, **2003**, 771, 169.
- [35] L. Q. Li, Q. X. Tang, H. X. Li, X. D. Yang, W. P. Hu, Y. B. Song, Z. G. Shuai, W. Xu, Q. Y. Liu, D. B. Zhu, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 2613.
- [36] J. F. Chang, B. Q. Sun, D. W. Breiby, M. M Nielsen, T. I. Solling, M. Giles, I. McCulloch, H. Sirringhaus, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4772.
- [37] H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R.H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E.P. Woo, M. Grell, D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 406.
- [38] W. H. Lee, H. Kong, S. Y. Oh, H. K. Shim, I. N. Kang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, 47, 111.
- [39] J.-L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. Da Silva Filho, J. Cornil, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA* **2002**, 99, 5804.
- [40] R. M. Osuna, X. Zhang, A. J. Matzger, V. Hernandez, J. T. Lopez-Navarrete, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 5058.
- [41] X. Zhang, A. P. Cte, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10502.

-
- [42] J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 664.
- [43] W. P. Hu, Y. Q. Liu, Y. Xu, S. G. Liu, S. Q. Zhou, D. B. Zhu, *Adv. Met.*, **1999**, 104,19.
- [44] Z. Bao, A. J. Lovinger, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 3066.
- [45] Y. K. Kim, H. J. Kang, Y. W. Jang, S. B. Lee, S. M. Lee, K. S. Jung, J. K. Lee, M. R. Kim *Int. J. Mol. Sci.*, **2008**, 9, 2747.
- [46] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 49, 1210.
- [47] H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando, *Synth. Met.*, **1987**, 18, 699.
- [48] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Synth. Met.*, **1988**, 25, 11.
- [49] A. Mishra, C.-Q. Ma, und P. Bäuerle, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 1141–1276.
- [50] H. Katz, A. Dodabalapur, L. Elder *Chemistry of Materials*, **1995**, 7, 2238.
- [51] T. Yamamoto und K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 2224-2225.
- [52] A. N. Aleshin, J. Y. Lee, S. W. Chu, J. S. Kim, Y. W. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 84, 5383.
- [53] C. Reese, W. -J.Chung, M.-M. Ling, M. Rpberts, Z. Bao *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 201208.
- [54] O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T.M. Palstra *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 3061.
- [55] W.H. Mills, M. Mills, *J. Chem. Soc.*, **1912**, 101, 2194.
- [56] E. P. Goodings, D. A. Mitchard, G. Owen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1972**, 1310.
- [57] H. Hart, J. Luo, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 4833.
- [58] P. K. Nayak, N. Periasamy, *Org. Electron.*, **2009**, 10, 1396.
- [59] Z. Chen, P. Müller, T. M. Swager, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 273.
- [60] H. Klauk, U. Zschieschang, R. T. Weitz, H . Meng, F. Sun, G. Nunes, D. E. Keys, C. R. Fincher. Z.Xiang, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 3882.
- [61] J. Fritsche, *Hebd. Seances Acad. Sc.*, **1867**, 69, 1035.
- [62] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, 73, 639.
- [63] O. Berg, E. L. Chronister, T. Yamashita, G. W. Scott, R. M. Sweet, J. Calabrese, *J. Phys. Chem. A.*, **1999**, 103, 2451.
- [64] A. R. Reedy, M. Benedikov, *Chem. Commun.*, **2006**, 1179.
- [65] K. Ito, T. Suzuki, Y. Sakamoto, Y. Kubota, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 1159.
- [66] T. Takahashi, S. Li, W. Y. Huang, F. Z. Kong, K. Nakajima, B. J. Shen, T. Ohe, K. Kenno, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 7967.

-
- [67] Q. Miao, X. Chi, S. Xiao, R. Zeis, M. Lefenfeld, T. Siegrist, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 1340.
- [68] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9482-9483.
- [69] J. E. Anthony, D. L. Eaton, J. R. Parkin, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 15-18.
- [70] C. D. Sheraw, T. N. Jackson, D. L. Eaton, J. E. Anthony, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 2009-2011.
- [71] J. E. Anthony, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 5028-5048.
- [72] G. R. Llorente, M. -B. Dufourg-Madec, D. J. Crouch, R. G. Pritchard, S. Ogier, S. G. Yates, *Chem. Commun.*, **2009**, 3059.
- [73] S.K. Vollmann, S. Moles, B. Mattis, P. C. Chang, V. Subramanian, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2003**, 769, 369-374.
- [74] R. Mondal, R. M. Adhikari, B. K. Shah, D. C. Neckers, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 2505.
- [75] R. Mondal, B. K. Shah, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 9612.
- [76] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8028.
- [77] S. Ando, J.-I. Nishida, E. Fujiwara, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 1261.
- [78] H. Meng, F. P. Sun, M. B. Goldfinger, G. D. Jaycox, Z. G. Li, W. J., Marshall, G. S. Blackman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 2406.
- [79] H. Meng, F. P. Sun, M. B. Goldfinger, M. B. Gao, D. J. Londono, W. J., Marshall, G. S. Blackman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 9304.
- [80] L. Jiang, W. Hu, Z. Wie, W. Xu, H. Meng, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 3649.
- [81] T. Y. Choi, H. S. Kang, D. H. Park, J. M. Koo, J. K. Lee, S. D. Ahn, J. Joo, *Synth. Met.*, **2003**, 137, 929.
- [82] T. Ohta, T. Nagano, K. Ochi, Y. Kubozono, A. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 103506.
- [83] M. Kotani, K. Kakinuma, M. Yoshimura, K. Ishii, S. Yamazaki, T. Kobiri, H. Okuyama, H. Kobayashi, H. Tada, *Chem. Phys.*, **2006**, 325, 160.
- [84] M. Funahashi, *Polym. J.*, **2009**, 41, 459.
- [85] M. H. Hoang, M. J. Cho, K. H. Kim, M. Y. Cho, J.-S. Joo, D. H. Choi, *Thin Solid Films*, **2009**, 518, 501.
- [86] M. Lehmann, G. Kestemont, R. G. Aspe, C. Buess-Herman, M. H. J. Koch, M. G. Debije, J. Piris, M. P. d. Haas, J. M. Warman, M.D. Watson, V. Lemaire, J. Cornil, Y. H. Geerts, R. Gearba, D.A. Ivanov, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 3349.

-
- [87] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Sci.*, **2004**, 306, 666–669.
- [88] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 732.
- [89] L. Zhi, K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 1472–1484.
- [90] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, *Solid State Communications*, **2008**, 146, 354.
- [91] S. J. Chae, F. Günes, K. K. Kim, E. S. Kim, G. H. Han, S. M. Kim, H. –J. Shin, S.-M. Yoon, J. -Y Choi, M. H. Park, C. W. Yang, D. Pribat, Y. H. Lee, *Adv.Mater.*, **2009**, 21, 2328.
- [92] E. Kuwahara, Y. Hubozono, T. Hosokawa, T. Nagano, K. Masunari, A. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 4765.
- [93] R. Schmechel, M. Ahles, H. von Seggern, *J. Appl. Phys.*, **2005**, 98, 84511.
- [94] M. Ahles, R. Schmechel, H. von Seggern, *J. Appl. Phys.*, **2004**, 85, 4499.
- [95] J. Zaumseil, H. Sirringhaus, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1296.
- [96] J. Cornil, J. L. Brédas, J. Zaumseil, H. Sirringhaus, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 1791.
- [97] Y. Wen, Y. Liu, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 1-15.
- [98] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J. –L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4436.
- [99] p.-M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diedrich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1051.
- [100] D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, R. E. F. Einerhand, *Synth. Met.*, **1997**, 87, 53.
- [101] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8138.
- [102] K. B. Yoon, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 3780
- [103] L. Crocker, T. Wang, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 7818.
- [104] S. B. Heidenhain, Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, T. Mori, S. Tokito, Y. Taga, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10240.
- [105] Y. Inoue, Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Shizuo Tokito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2005**, 44, 3663.
- [106] T. D. Anthopoulos, B. Singh, N. Marjanovic, N. S. Sariciftci, A. M. Ramil, H. Sitter, M. Colle, D. M. d. Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 213504.
- [107] D. Shukla, S. F. Nelson, D. C. Freeman, M. Rajeswaran, W. G. Ahearn, D. M. Meyer, J. T. Carey, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 7486.

-
- [108] M. Biler, I. Zhivkov, J. Rakusan, M. Karásková, S. Pochekailov, G. Wang, S. Nesprek, *J. Opt. Adv. Mat.*, **2005**, 7, 1366.
- [109] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A.M. Rao, P. C. Eklund, *Synth. Met.*, **1996**, 78, 313.
- [110] G. Priebe, B. Pietzak, R. Könenkamp, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 71, 2160.
- [111] H. Icil, S. Icli, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **1997**, 35, 2137.
- [112] F. F. So, S. R. Forrest, Y. Q. Shi, W. H. Steier, *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, 56, 674.
- [113] J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. Doldabalapur, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11331.
- [114] L. Chen, L.A. Lucia, E.R. Gaillard, H. Icil, S. Icli, D.G. Whitten, *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 9095.
- [115] B. Jung, J. Sun, T. Lee, A. Sarjeant, H. E. Katz, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 94.
- [116] M. Kobayashi, O. Omae, K. Ohkubo, G. Kimitake, Jap. Pat. Intern. Appl. WO 2005154337A2 [C.A. 142 (**2005**) 463466].
- [117] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Inoue, S. Tokito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2006**, 444, 225.
- [118] M. Rehahn, M. Roth, H. von Seggern, R. Schmechel, M. Ahles, Patent WO/2007/000268, **2007**.
- [119] M. Roth, „Synthese von neuartigen Oligoacenen und deren Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren“, Dissertation, **2006**.
- [120] T. Yamamoto, *Progress in Polym. Science*, **1992**, 17, 1153.
- [121] N. Karl, “Getting Beyond Impurity-limited Transport in Organic Photoconductors”, Elsevier, *Defect Control in Semiconductors*, Amsterdam (**1990**).
- [122] T. W. Kelley, C. D. Frisbie: Gate Voltage Dependent Resistance of a Single Organic Grain Boundary, *J. Phys. Chem.*, **2001**, 105, 4538–4540.
- [123] H. Heil, *Injektion, Transport und Elektrolumineszenz in organischen Halbleiterbauelementen*, Dissertation, TU-Darmstadt, 2004.
- [124] D. Gundlach, Y. Lin, T. Jackson, S. Nelson, D. Schlom, *IEEE Electron Device Letters* **1997**, 18, 3.
- [125] D. Gundlach, J. Nichols, L. Zhou, T. Jackson, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 2925.
- [126] N. Miya, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457.
- [127] H. Akimichi, K. Waragai, S. Hotta, H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, 58, 1500-1502.
- [128] S. Hotta, K. Waragari, *J. Mater. Chem.*, **1991**, 1, 835-842.
- [129] G. Horowitz, F. Deloffre, F. Garnier, R. Hajlaoui, M. Hmyene, A. Yassar, *Synth. Met.*, **1993**, 54, 435-445.

-
- [130] Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 75-93.
- [131] F. Galbrecht, T. Brännagel, A. Bilge, U. Scherf, T. Farrell, „Cruciform π -conjugated oligomers“, **2007**, Wiley-VCH, Weinheim, 83-118.
- [132] J.-H. Park, D. S. Chung, J.-W. Park, T. Ahn, H. Kong, Y. K. Jung, J. Lee, M. H. Yi, C. E. Park, S.-K. Kwon, H.-K. Shim, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 2573.
- [133] J. Lloyd, P. Ongley, *Tetrahedron*, **1965**, 21, 245.
- [134] T. Kitamura, M. Todoka, Y. Fujiwara, *Org. Syn.*, **2004**, 10, 653.
- [135] E. J. Meijer, Detcherry, P. J. Baesjou, E. v. Veenendaal, D. M. de Leeuw, T. M. Klapwijk, *J. Appl. Phys.*, **2003**, 93, 4831-4835.
- [136] B. Ong, Y. Wu, P. Liu, S. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3378-3379.
- [137] B. Burkhart, P. P. Khlyabich, B. C. Thompson, *Macromolecules*, **2012**, 45 (9), 3740–3748.
- [138] A. O. King, N. Okukado, E.-i. Negishi: *Chem. Comm.*, **1977**, 683-684.
- [139] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3636.
- [140] S.A. Ponamarenko, S. Kirchmeyer, A. Elschner, H.-H. Huisman, A. Karbach, D. Drechsler, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, 13, 591-596.
- [141] Y. Sun, K. Xiao, Y. Liu, J. Wang, J. Pei, G. Yu, D. Zhu, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 818-822.
- [142] S. A. Ponamarenko, E. A. Tatarinova, A. M. Muzafarov, S. Kirchmeyer, L. Brassat, A. Mourran, M. Moeller, S. Setayesh, D. de Leeuw, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4101-4108.
- [143] J. W. Kang, D. S. Lee, H. D. Park, J. W. Kim, W.-I. Jeong, Y. S. Park, S. H. Lee, K. Go, J. S. Lee, J. J. Kim, *Org. Elect.*, **2008**, 9, 453-454.
- [144] T. Minakata, Y. Natsume, Proc. Int. Symp. Super-Functionality Organic Devices IPAP Conf. Series 6 pp.140-145.
- [145] 3M™ Organic Electronics, Developmental Product Information Semiconductot L-20856.
- [146] Z. Bao, A. J. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 207.
- [147] A. Facchetti, M. Mushrush, M.-H. Yoon, G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13859-13874.
- [148] M. H. Yoon, A. Facchetti, C. E. Stern, T. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 5792.
- [149] R.C.G. Naber et al., *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 93 (2), 23301.
- [150] M. Schidleja, C. Melzer, H. von Seggern, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 94, 123307.
- [151] E. Feldmeier, „Ambipolare Feldeffekttransistoren mit spannungsabhängiger Emissionsfarbe“, Dissertation, **2012**.

-
- [152] S. F. Nelson et al., *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 1854.
- [153] G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 365.
- [154] C. D. Dimitrakopoulos et al., *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 99.

Christian Gawrisch

Gau-Bischofsheim, den 5.02.2013

Am Dalberger 10

55296 Gau-Bischofsheim

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Christian Gawrisch

Christian Gawrisch

Gau-Bischofsheim, den 5.02.2013

Am Dalberger 10

55296 Gau-Bischofsheim

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Christian Gawrisch

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. M. Rehahn für die Aufnahme als Doktorand in seinem Arbeitskreis und die interessante Themenstellung. Weiterhin möchte ich mich für sein Vertrauen bedanken, mir den nötigen Freiraum für die Umsetzung eigener Ideen zu geben und in der zweiten Projekthälfte eigenverantwortlich zu arbeiten. Mein Dank gilt dabei auch den vielen fachlichen Diskussionen, welche maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit und zur Erweiterung meines Horizonts beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt ebenfalls Prof. Dr. H. von Seggern und seinem Arbeitskreis für den Bau der unzähligen Transistoren und die Bestimmung der relevanten Materialeigenschaften. Hervorheben möchte ich hierbei Dr. Christian Melzer, der mir im Zuge der praktischen Arbeiten stets Ansprechpartner war und mir mit der kritischen Durchsicht und Kommentierung des physikalischen Teils dieser Arbeit sehr weitergeholfen hat.

Dr.-Ing. Thorsten Schwalm danke ich für die kompetente Betreuung meiner Arbeit in der ersten Projekthälfte und die kameradschaftliche Zusammenarbeit. Weiterhin möchte ich ihm für die schöne Zeit als Trainingspartner im Nordbad Darmstadt danken, wo wir mit Sicherheit knapp tausend Kilometer in zwei Jahren geschwommen sind. Ausserdem bedanke ich mich für die vielen fachlichen und ausserfachlichen Gespräche die wir bei einem Cappuccino oder bei den Spaziergängen durch den Wald geführt haben.

Matthias Hempe und Nicole Anderl danke ich für ihre tatkräftige Mitwirkung an der Synthese von Edukten und Zielverbindungen.

Astrid Elges und der Clou Partners GmbH danke ich für die zügige Freigabe meiner Arbeit.

Den vielen Einrichtungen der Technischen Universität Darmstadt spreche ich ebenfalls meinen Dank aus. Hervorheben möchte ich hierbei die NMR- und MS- Abteilung des Clemens-Schöpf-Institutes für organische Chemie der TU-Darmstadt für die vielen Messungen.

Katrin Sondergeld, Nicole Anderl, Regina Sander, Markus Mazurowski, Alexander Ungefug und Alessandro Elia danke ich für die schöne Zeit im Arbeitskreis Rehahn und den genannten Damen zusätzlich für das eine oder andere Glas Sekt.

Jana Rühl und Frank Bock möchte ich für die Zeit Danken, welche sie mit der Korrektur meiner Arbeit verbracht haben.

Final möchte ich meinen Eltern und meiner Freundin Nina Rühl meinen herzlichen Dank aussprechen, da sie immer für mich da waren und mir die Kraft für die Bewältigung dieser Hürde gegeben haben. Vielen Dank.